BAND 128 AUGUST 1952 HEFT 1

UNIVERSITY OF HAWAII LIBRARY
SEP 23 '52

KOLLOID ZEITSCHRIFT

ZEITSCHRIFT FÜR REINE UND ANGEWANDTE KOLLOIDWISSENSCHAFT

Organ für das Gesamtgebiet der wissenschaftlichen und technischen Kolloidchemie und Kolloidphysik und für die Veröffentlichungen der Kolloid-Gesellschaft

zur Zeit vereinigt mit den

KOLLOID-BEIHEFTEN

Herausgegeben von

LOTHAR HOCK
MARBURG/LAHN

F. HORST MÜLLER
MARBURG/LAHN

Patentteil: **J. REITSTÖTTER**, München

INHALT

Aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Graz
Theimer O., Über die „statistische Mechanik" von Zermahlungsvorgängen 1

Aus dem Forschungslaboratorium der Zellstoff-fabrik Waldhof
Lang, Hans, Zur Auswertung osmotischer Messungen: Vorgänge an senkrecht angebrachten Membranen (mit 9 Abb.) . . . 7

Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Allahabad, Allahabad (Indien)
Prakash Satya und Prem Nath Saxena, z. Zt. CMP Degree College, Allahabad, Viskosität und Kinetik bei der Bildung einiger anorganischer Gele (Kinetik der Sol-Gel-Tranformation) 15

Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Allahabad, Allahabad (Indien)
Narain Tewari Swarup, Adsorption von Farbstoffen an hydratisiertes Aluminiumoxyd. Untersuchungen über seinen amphoteren Charakter 19

Aus dem Soil Science Department, Faculty of Agriculture, Fouad University, Giza, Aegypten
Hamdi, H., Die Elektrolyt-Koagulation des Graphitoxyds (mit 2 Abb.) 22

Aus der Biologischen Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft, Institut f. angew. Chemie Hann.-Münden
Kanngießer, W., Zur Methode der Differenzierung makromolakularer Stoffe durch anodisch-polarographische Aufnahme in halogenwasserstoffhaltigen Lösungen (mit 11 Abb.) 27

Wissenschaftliche Kurzberichte

Katsurai, Tominosuke (Tokio, Japan), Über das mittels Phasenmikroskop beobachtbare charakteristische Verhalten der Teilchen von kapillaraktiven Substanzen . . 32

Wissenschaftlich-Technische Sammelberichte

Scheele, W., Bericht über Prinzipien einer rheologischen Nomenklatur (mit 6 Abb.) . 32

Patent-Berichte:

Kainer, Franz (Heidelberg), Tonerdegel-Metalloxyd-Kontakte 37

Bücherbesprechungen 43

Referate 45

VERLAG VON DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT

Mitarbeiter-Bedingungen:

Manuskripte werden von den Herausgebern und dem Verlag entgegengenommen. Originalbeiträge, wissenschaftliche Kurzberichte und Tagungsberichte werden an Herrn **Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn, Calvinstr. 14,** Buchbesprechungen, Referate, Sammelreferate und sonstige redaktionelle Mitteilungen an Herrn **Prof. Dr. L. Hock, Krofdorf b. Gießen,** Patentberichte an Herrn **Prof. Dr. Dr. J. Reitstötter München 15, Pettenkoferstr. 21** erbeten.

Die Manuskripte müssen gut leserlich und einseitig mit Schreibmaschine geschrieben sein Die Herausgeber bitten die Autoren, den **Text** bei Originalarbeiten präzis und kurz abzufassen, eine Wiederholung von schon veröffentlichten Tatsachen zu vermeiden — es genügt meist in wenigen Worten an solche Tatbestände zu erinnern und die Orte zum Nachlesen zu zitieren — die Arbeit klar zu gliedern, Ergebnisse entweder in Abbildungen oder in Tabellen zu bringen, für der Vollständigkeit halber notwendige, insbesondere versuchstechnische Einzelheiten sich des Kleindrucks zu bedienen und am Schluß eine kurze Zusammenfassung des Inhaltes zu geben. **Literaturangaben** sollen bei Zeitschriften nur Autorennamen, Bezeichnung der Zeitschrift, Bandzahl, Seite und Erscheinungsjahr, bei Büchern den Titel, Erscheinungsort und Jahreszahl enthalten.

Abbildungen müssen möglichst als klischierfähige Zeichnungen beigegeben sein, wobei die **Beschriftungen** mit weichem Bleistift einzutragen sind, so daß sie vom Verlagszeichner in passender Größe und gleichmäßig in die gezeichneten Kurven und Figuren eingetragen werden können. Abbildungen müssen Legenden haben. — Ganz besonders ist auf deutlichste Schreibung der **Formeln** zu achten, evtl. mit entsprechenden Hinweisen bei besonderen Buchstabenwünschen und fremden Buchstaben, z. B. griechischen Buchstaben und Indices.

Die Innehaltung dieser Vorschriften bedingt wesentlich verminderte Korrekturzeiten und -kosten. Bei Beiträgen aus Übersee sind sie unbedingtes Erfordernis, da zur Vermeidung langer Erscheinungsfristen die Korrektur hier von einem Beauftragten gelesen werden kann. Verlag und Herausgeber behalten sich im Falle der Nichterfüllung dieser Bedingung Rücksendung des Manuskriptes zur entsprechenden Überarbeitung an den Autor vor.

Wissenschaftliche Kurzberichte, die eine rasche Sicherung der Priorität in den einschlägigen Gebieten ermöglichen, sollen möglichst einen Umfang von 1 höchstens 2 Schreibmaschinenseiten besitzen und keine oder nur ganz wenige Abbildungen enthalten.

Der Inhalt aller Originalarbeiten und Kurzmitteilungen muß wesentlich Neues bringen und bisher unveröffentlicht sein.

Der Verlag behält sich das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung der in dieser Zeitschrift erscheinenden Originalarbeiten während der gesetzlichen Frist vor. Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlags nicht gestattet, Photokopien, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme u. ä. von den Zeitschriften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus anzufertigen.

Die Kosten für **nachträgliche Autorenkorrekturen** erreichen häufig ein für den Verlag untragbares Maß. Autorenkorrekturen-Kosten können nur bis zu einem Betrag von 10% der gesamten Satzkosten vom Verlag getragen werden. Es wird deshalb gebeten, nur wirklich satzfertige Manuskripte einzureichen.

Herausgeber und Verlag empfehlen im Interesse schnellster Verarbeitungsmöglichkeit der eingehenden Manuskripte die strikte Innehaltung der Mitarbeiter-Bedingungen.

Autoren von Originalarbeiten und Wissenschaftlichen Kurzberichten erhalten bis zu **75 Sonderdrucke** kostenlos, weitere Exemplare werden nur auf besonderen Wunsch und gegen Berechnung geliefert.

In jedem Falle wird der Eingang einer Arbeit sogleich bestätigt. Über die Annahme eines Manuskriptes zur Veröffentlichung wird dem Autor anschließend Mitteilung gemacht. Die Arbeiten gelangen im allgemeinen in der Reihenfolge des Eingangs zum Abdruck.

Geschäftliche Bedingungen:

Die Kolloid-Zeitschrift erscheint monatlich mit einem Heft im Umfang von durchschnittlich 4—5 Druckbogen, 3 Hefte bilden einen Band. Preis des Bandes DM 24,—. Im Jahr erscheinen 4—5 Bände. Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die Kolloid-Zeitschrift zum Vorzugspreis mit 20 Prozent Ermäßigung. Die Zeitschrift ist durch alle Buchhandlungen des In- und Auslandes sowie direkt durch den Verlag zu beziehen. — Alle geschäftlichen Mitteilungen wegen Abonnement usw. werden an den **Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 35,** Telefon 2966, erbeten. Ebenso wird gebeten, Bücher zur Besprechung an den Verlag einzusenden. Schriftverkehr betreffend Anzeigen ist direkt mit der **Anzeigenverwaltung Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a.M.-West,** Georg-Speyer-Straße 76, Fernruf 75036 (Postscheck Frankfurt a.M. 19383) zu führen.

Zahlungen für den Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, können auf nachstehende Konten geleistet werden Postscheckkonto Frankfurt/M. Nr. 95697, Hessische Bank Darmstadt 46626 oder Städt. Kreissparkasse Darmstadt 3169

Abkürzung des Titels dieser Zeitschrift für Literaturnachweise: Kolloid-Z.

KOLLOID-ZEITSCHRIFT
zur Zeit vereinigt mit den Kolloid-Beiheften
Band 128 August 1952 Heft 1

Aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Graz

Über die „statistische Mechanik" von Zermahlungsvorgängen

Von O. Theimer

(Eingegangen am 3. Juni 1952)

1. *Einleitung**)

Die Herstellung von Pulvern durch Zermahlung gröberer Teilchen ist ein in der Technik häufig verwendeter Prozeß, über den in den letzten Jahren umfangreiche empirische Kenntnisse angesammelt wurden. Diese Kenntnisse beziehen sich vor allem auf die Korngrößenverteilung der durch Mahlen hergestellten Pulver und haben zur Aufstellung von empirischen Formeln für dieses wichtigste Charakteristikum des Mahlgutes geführt. Die bekannteste und leistungsfähigste dieser Formeln,

$$n_k = a\,k^{c-1}\,e^{-bk^c} \qquad [1]$$

mit k = Korngröße,

n_k = Zahl der Körner der Größe k,

a, b, c = Materialkonstanten,

stammt von Rosin und Rammler[1]) und scheint sich auf einen besonders einfachen und häufig auftretenden Zermahlungsmechanismus zu beziehen. Die physikalische Bedeutung der speziellen Form der Rosin-Rammlerschen Gleichung und die Natur der darin vorkommenden Materialkonstanten sind bis jetzt unbekannt. Dieses Problem wurde bisher nicht in Angriff genommen, da die formelmäßige Erfassung des überaus komplizierten Zermahlungsvorganges allzu große Schwierigkeiten erwarten ließ.

Erst die Untersuchung des zeitlichen Verlaufes von Zermahlungsvorgängen brachte für den Theoretiker neue Anregungen. Es zeigte sich nämlich, daß beim Zermahlen in vielen Fällen ein stationärer Gleichgewichtszustand angestrebt wird, der auch durch noch so langes Mahlen nicht mehr verändert werden kann. Dieser Tatbestand wurde zum erstenmal klar und vorbehaltlos von Weimarn[7]) und später von Hüttig[2]),[9]) und Bradshaw[3]) ausgesprochen. Auch zahlreiche andere Autoren kamen zu ähnlichen Schlußfolgerungen[4])–[8]). Insbesondere ergab es sich, daß die stationäre Gleichgewichts-Korngrößenverteilung auch dann wieder erreicht wird, wenn man von einer ganz fein gemahlenen und durch Sieben homogenisierten Fraktion ausgeht, deren mittlere Korngröße wesentlich kleiner ist als die mittlere Korngröße der daraus durch Mahlen erhaltenen Gleichgewichtsfraktion[2]),[3]). Das ist ein klarer Beweis dafür, daß beim Mahlen nicht nur Zerkleinerungsvorgänge, sondern auch die inversen Sinterungsprozesse stattfinden. Dieser Umstand brachte Herrn Prof. G. F. Hüttig auf den Gedanken zu untersuchen, ob nicht für die Zermahlungsvorgänge Gesetze gelten könnten, die eine formale Ähnlichkeit mit den Gesetzen der Thermodynamik und Gaskinetik besitzen, da diese ja auch das summarische Resultat des Zusammenwirkens inverser Elementarprozesse beschreiben.

Ich habe diese reizvolle Idee aufgegriffen und möchte in dieser Arbeit die ersten Ergebnisse mitteilen. Ich beschränke mich hier auf die Behandlung des einfachsten Falles, nämlich des Zermahlungsgleichgewichtes, das mit Hilfe der leistungsfähigen Methoden der statistischen Mechanik

*) Die experimentellen Grundlagen, welche zu der vorliegenden Problematik führten, wurden mitgeteilt in den Vorträgen von G. F. Hüttig über Zermahlungsvorgänge auf dem Europäischen Treffen für chemische Technik (Achema) in Frankfurt a. M., Mai 1952, und auf dem Internationalen Symposium über die Reaktivität der Festkörner in Göteborg, Juni 1952.

[1]) Rosin, P. und E. Rammler, Kolloid-Z. **67**, 16 (1934).

[2]) Hüttig, G. F., Plenarvortrag auf dem Europäischen Treffen für Chemische Technik, Frankfurt/M., 21. Mai 1952.

[3]) Bradshaw, B. C., Journ. Chem. Phys. **19**, 1057 (1951).

[4]) Burden, H., Journ. Inst. Metals **75**, 51 (1948).

[5]) Roller, P. S., Journ. Franklin Inst. **223**, 612 (1937).

[6]) Szinger, E., Kolloid-Z. **18**, 53 (1916).

[7]) Weimarn, P. P. G. v., Kolloid-Z. **2**, 234 (1907).

[8]) Olbrich, R., V.D.I. Verft. **23** (1942).

[9]) Hüttig, G. F. und R. Kieffer, Angew. Chemie **64**, 41 (1952).

mit einem Minimum an Mathematik und Modellvorstellungen durchgeführt werden kann. Eine Formel vom Rosin-Rammlerschen Typ ergibt sich dabei als der einfachste Fall einer Gleichgewichts-Korngrößenverteilung [10]). Der Umstand, daß die Verteilungskurven auch schon vor Erreichen des Zermahlungsgleichgewichtes die Rosin-Rammlersche Form annehmen, muß zunächst als eine sehr plausible experimentelle Feststellung gewertet werden, die zum Ausdruck bringt, daß der Typ der beim Zermahlen angestrebten Gleichgewichtsverteilung eben vielfach schon vor dem Gleichgewicht erreicht und im Lauf der Zermahlung nur noch stärker ausgeprägt wird. Bei den zahlreichen Verteilungskurven, die nicht der Gleichung von Rosin-Rammler gehorchen, wäre demnach zu untersuchen, ob sie den Rosin-Rammler-Typ noch nicht erreicht haben oder ob sie ihn auch im Zermahlungsgleichgewicht nicht annehmen. Eine theoretische Behandlung der Zermahlungskinetik, also des zeitlichen Verlaufes von Zermahlungsvorgängen, könnte erst nach Beantwortung dieser und ähnlicher experimenteller Fragen mit Aussicht auf Erfolg in Angriff genommen werden; denn die Theorie der Kinetik irreversibler Prozesse ist mathematisch derart schwierig und ist so sehr an konkrete Modellvorstellungen gebunden, daß sie experimentell viel besser gestützt werden muß als die Theorie der Gleichgewichtszustände. Es ist zu hoffen, daß die von Hüttig und Mitarbeitern durchgeführten Untersuchungen des Zermahlungsflusses [2]) die nötigen experimentellen Grundlagen liefern werden.

2. *Das statistisch-mechanische Modell des Mahlgutes*

Die Festigkeitseigenschaften der Realkristalle führen zu dem Schluß, daß sich ein Realkristall gegen Druck und Stoß in vielen Fällen so verhält, als ob er aus zahlreichen kleinen, idealen Kristallblöcken aufgebaut sei, die nur durch verhältnismäßig schwache Kräfte aneinandergekittet und agglomeriert sind. Der Realkristall verhält sich, extrem gesprochen, so wie eine Ziegelmauer oder wie Sandstein. Dieses Verhalten ist dadurch zu erklären, daß die mechanische Zerkleinerung durch Druck oder Stoß vor allem an Spannungsspitzen in der Umgebung von Gitteraufbaufehlern ihren Ausgang nimmt [11]), und daß daher Blöckchen, die so klein sind, daß sie keine oder nur sehr wenige Gitterbaufehler besitzen, den üblichen mechanischen Zerkleinerungen keinen Angriffspunkt bieten. Es ist dies im allgemeinen größenordnungsmäßig bei Blöcken bis zu 1 μ Durchmesser, also im kolloiden Bereich der Fall. Sind also einmal durch Zermahlen eines Materials irgendwie Körner entstanden, die so klein sind, daß sie praktisch keine Gitterfehler mehr enthalten, dann werden sie in den üblichen Mühlen kaum mehr weiter zerkleinert werden können; sie werden bestenfalls wieder zusammenwachsen, und das Experiment scheint diese letztere Möglichkeit, wie schon in der Einleitung erwähnt, zu bestätigen.

Was die üblichen Zermahlungsvorgänge anbelangt, könnte man also ein ziemlich einfaches Modell des Mahlgutes in Erwägung ziehen. Die Körner des Mahlgutes sind danach Agglomerate aus zahlreichen, idealen Primärblöcken; die einzelnen Primärblöckchen sind natürlich verschieden groß und verschieden geformt, und ihr mittlerer Durchmesser schwankt mehr oder weniger stark um einen Mittelwert von der Größenordnung 10^{-6}—10^{-4} cm. Desgleichen sind die Bindungskräfte, durch die die Primärblöckchen aneinandergekittet sind, von unterschiedlicher Größe. Sie sind um einen Mittelwert verteilt, der etwa einem Zehntel bis Tausendstel jenes Wertes entspricht, der resultieren würde, wenn die Primärblöckchen mit chemischen Hauptvalenzen aneinander gebunden wären. Dies folgt aus der quantitativ bestimmten mechanischen Festigkeit von Realkristallen [11]). Die innere Struktur der Primärblöckchen ist für die Diskussion der Zermahlungsvorgänge uninteressant, wenngleich sie letzten Endes die Quelle der Agglomerationskräfte zwischen den Primärblöckchen ist. Sie kann in ähnlicher Weise vernachlässigt werden wie die innere, elektronische Struktur der Atome und Moleküle in der Gaskinetik. Ein Mahlgut aus insgesamt N

[10]) Schon im Jahre 1943 hat L. Griffith, Can. Journ. Research **21**, 57 (1943), den Versuch gemacht, eine statistische Theorie der Zermahlungsvorgänge zu entwickeln. Die modellmäßigen und begrifflichen Grundlagen dieser Theorie sind jedoch höchst undurchsichtig und erscheinen mir auch in formaler Hinsicht fehlerhaft. Griffith erhält z. B. mit der Annahme, daß alle Körner die gleiche Bruchwahrscheinlichkeit besitzen, n_k = konst. und unabhängig von k. Eine Verbesserung dieses Resultates gelingt ihm nur durch recht künstliche Annahmen über die Bruchwahrscheinlichkeit.

[11]) Smekal, A. und W. Klemm, Mh. Chem. **82**, 411 (1951).

Primärblöckchen besitzt daher in bezug auf den Zermahlungsvorgang 3 N anregbare Freiheitsgrade. Die inneren Freiheitsgrade der Primärblöckchen, die den Gitterschwingungen dieser Kristallite entsprechen, werden durch die Mahlung, abgesehen von lokalen Erwärmungen, praktisch nicht angeregt und brauchen in erster Näherung nicht berücksichtigt zu werden, genau so wenig wie die elektronischen Freiheitsgrade in der chemischen Thermodynamik. Die 3 N „Zermahlungsfreiheitsgrade" gehören teils zu Translationen und teils zu Rotationen der einzelnen Pulverkörner und zum Teil zu den Schwingungen der Primärblöckchen in den agglomerierten Pulverkörnern. Da man annehmen muß, daß die Reichweite der Agglomerationskräfte verschwindend klein ist gegenüber dem mittleren Durchmesser der Pulverkörner, kann man vermuten, daß die Translationsbewegungen der Körner so erfolgen wie in einem realen Gas, bei dem man wohl das Eigenvolumen der Partikel, nicht aber zwischenmolekulare Anziehungskräfte berücksichtigt. Die entsprechende Zustandsgleichung wäre eine van-der-Waalssche Gleichung mit Volumenkorrektur, jedoch ohne Druckkorrektur. Ebenfalls wegen der kurzen Reichweite der Agglomerationskräfte wird man sich die inneren Schwingungen der Primärblöckchen in den Körnern sehr stark anharmonisch vorstellen müssen.

Dieses Modell, das natürlich nur ein grobes Abbild der Wirklichkeit darstellen kann, soll nun bezüglich seines statistisch-mechanischen Verhaltens bei Zermahlungsprozessen untersucht werden. Wir betrachten zunächst den Einfluß der Temperatur, d. h. wir nehmen an, das Mahlgut aus n Körnern und N Primärblöckchen sei im thermischen Gleichgewicht mit einem Thermostaten der Temperatur T. Im thermischen Gleichgewicht wird jeder der 3 N Zermahlungsfreiheitsgrade und jede der inneren Gitterschwingungen der Primärblöckchen eine mittlere kinetische Energie von höchstens $k\,T/2$ cal besitzen. Das bedeutet, daß die thermisch angeregten Translationen, Rotationen und Schwingungen der Primärblöckchen und der Pulverkörner wegen der großen Massen dieser Teilchen unmerklich klein sein werden und sich bestenfalls als Brownsche Bewegung bemerkbar machen können. Durch die Temperatur allein kann also keinesfalls eine Zerkleinerung der Pulverkörner mit merklicher Geschwindigkeit erfolgen*). Die Temperatur kann bestenfalls auf dem Umweg über die Materialkonstanten, von denen die Agglomerationskräfte abhängen, einen Einfluß auf die Zermahlung haben. Führt man diese Materialkonstanten als ursprüngliche Größen in die Theorie ein, dann braucht die Temperatur nicht explizite berücksichtigt zu werden.

Wir nehmen nun an, daß sich das Mahlgut im Gleichgewicht mit einer Mühle, z. B. einer Schüttelmaschine befinde, welche dem Mahlgut ständig durch unregelmäßige Stöße kinetische Energie zuführt. Da das Mahlgut aus „Massenpunkten", nämlich den Primärblöckchen besteht, die durch Kräfte zum Teil aneinander gebunden sind und die den Gesetzen der Mechanik gehorchen, so muß ein System solcher „Massenpunkte" auch die Gesetze der statistischen Mechanik erfüllen. Insbesondere wird es Eigenzustände geben, deren a priori Wahrscheinlichkeit nur von ihrer Energie und von der mittleren kinetischen Energie der Umgebung abhängt. Dabei macht es für den Formalismus der statistischen Mechanik gar nichts aus, daß im Falle der Zermahlung die wesentliche Umgebung nicht ein Thermostat ist, sondern die durch eine Schüttelmaschine auf einer bestimmten mittleren kinetischen Energie gehaltenen Mühlenbestandteile. Wegen der ganz allgemeinen Forderung, daß sich Wahrscheinlichkeiten wie Produkte und Energien wie Summen zusammensetzen müssen, folgt, daß der Zusammenhang zwischen der a-priori-Wahrscheinlichkeit der Energiezustände und der mittleren kinetischen Schüttelenergie pro Freiheitsgrad $k\,T_z/2$ logarithmisch sein muß. ($k\,T_z/2$ ist die mittlere kinetische Energie pro Translationsfreiheitsgrad, die ein Primärblöckchen oder Pulverkorn durch die Schüttelmaschine auf dem Umweg über die Gefäßwände erhält). Die vollkommene Analogie zwischen Schüttelstößen und thermischen Stößen legt es nahe, auch für die Zermahlungsstatistik die kanonische Energieverteilung zu fordern und für den Modul der Verteilung $1/k\,T_z$ zu setzen. T_z könnte dann die Zermahlungs- oder Schütteltemperatur genannt werden. Die Richtigkeit dieser Annahme müßte allerdings erst durch Vergleich der daraus folgenden statistischen Zermahlungsgesetze mit empirischen Ge-

*) Es sind zwar Fälle bekannt, bei denen metastabile Modifikationen von Festkörpern schon bei mäßigem Erhitzen in Pulver zerfallen, doch soll von solchen Sonderfällen im folgenden abgesehen werden.

setzmäßigkeiten erwiesen werden. Da aber im folgenden der Modul $1/kT_z$ immer nur als frei verfügbarer Parameter aufscheinen wird, ist die an sich interessante Frage nach dem Zusammenhang des Energieverteilungsmoduls mit der mittleren Schüttelenergie zunächst unwesentlich.

Ich setze also für die a-priori-Wahrscheinlichkeit der Eigenzustände mit Energie ε_k

$$w_k = Ce^{-\frac{\varepsilon_k}{kT_z}} \qquad [2]$$

Führt man die Energiezustände in bekannter Weise als die Mikrozustände des statistischen Systems ein, dann ergibt sich für die Zustandswahrscheinlichkeit irgendeines beobachtbaren Makrozustandes ξ

$$W_\xi = C\sum_k g_{k,\xi} e^{-\frac{\varepsilon_k}{kT_z}} = CZ_{z,\xi} \qquad [3]$$

mit $g_{k,\xi}$ = Zahl der Mikrozustände der Energie ε_k, die zu dem Makrozustand ξ dazugehören, $Z_{z,\xi}$ = Zustandssumme.

Die Konstante C ergibt sich aus der Normierungsbedingung

$$C\sum_k g_k e^{-\frac{\varepsilon_k}{kT_z}} = 1. \qquad [4]$$

Mit Hilfe der Formel [3] und der Bedingung, daß die Zustandswahrscheinlichkeit des Systems im Gleichgewicht ein Maximum annehmen muß, kann man das statistisch-mechanische Verhalten des Mahlgutes in der Mühle vollkommen berechnen. Darüber hinaus kann man auch noch nach bekannten Vorschriften Zermahlungsfunktionen, z. B. die Zermahlungsenergie U_z, die freie Zermahlungsenergie F_z und die Zermahlungsentropie S_z und die zugehörigen partiellen Größen U^*_z, F^*_z, S^*_z einführen, um auf diese Weise den Anschluß an Formeln zu finden, die dem Chemiker aus der Gleichgewichtslehre geläufig sind. Für diese Zermahlungsfunktionen erhält man die Formeln

$$F_z = -kT_z \ln Z_z, \qquad [5a]$$

$$S_z = -\frac{\partial F_z}{\partial T_z}, \qquad [5b]$$

$$U_z = -T_z^2 \frac{\partial}{\partial T_z}\left(\frac{F_z}{T_z}\right). \qquad [5c]$$

Die expliziten Ausdrücke für diese Zermahlungsfunktionen, bezogen auf die Translationen, Rotationen und Schwingungen der Primärblöckchen und Pulverkörner, sind offenbar die gleichen, die aus der statistischen Mechanik der Atome und Moleküle bekannt sind, soferne man die Temperatur T durch die Mühlentemperatur T_z ersetzt. Ich notiere nur die Ausdrücke für das Zermahlungspotential $F^*_z = \partial F_z/\partial n$, aus dem alle anderen Zermahlungsfunktionen entsprechend [5] abgeleitet werden können. Man erhält für die Translation unter Berücksichtigung des Eigenvolumens der Primärblöckchen $b/4$

$$F^*_{tr} = kT_z\left[\ln n - \ln e(v_z - Nb) - \ln\left(\frac{2\pi m k T_z}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}}\right]; \qquad [6a]$$

v_z = Mühlenvolumen, m = Masse eines Pulverkornes.

Für den Rotationsanteil des Zermahlungspotentials findet man

$$F^*_{rot} = -kT_z \ln\left(\frac{8\pi^2 J k T_z}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}}; \qquad [6b]$$

J = mittleres Trägheitsmoment eines Pulverkornes.

Der Schwingungsanteil des Zermahlungspotentials F^*_{osz} ist im Falle von stark anharmonischen Oszillatoren eine komplizierte Funktion der Eigenfrequenzen, die nicht explizit angegeben werden kann. Es genügt anzunehmen, daß die mittlere Frequenz der Eigenschwingungen der Primärblöckchen in den Körnern nahezu unabhängig ist von der Zahl der Primärblöckchen im Pulverkorn, genau so, wie das auch bei den Eigenschwingungen der mehratomigen Moleküle und Kristalle der Fall ist, bei denen die Frequenzverteilung praktisch nicht von der Anzahl der Bausteine abhängt. Der Schwingungsanteil der freien Energie wird damit näherungsweise proportional der Zahl der Zermahlungsfreiheitsgrade, die zu den Schwingungen der Primärblöckchen in den Pulverkörnern gehören. Ihre Zahl beträgt $3p-6$, wenn p die Zahl der Primärblöckchen darstellt, aus denen ein Pulverkorn aufgebaut ist. Man erhält somit

$$F^*_{osz,\,p} = U_p + (3p-6)\overline{F^*_{osz}}. \qquad [6c]$$

$\overline{F^*_{osz}}$ ist eine Materialkonstante und bedeutet das mittlere Zermahlungspotential pro Zermahlungsfreiheitsgrad der Primärblöckchenschwingungen.

U_p = Bindungsenergie eines aus p Primärblöckchen aufgebauten Pulverkornes.

Das gesamte Zermahlungspotential ist die Summe

$$F_z^* = F^*_{tr} + F^*_{rot} + F^*_{osz}. \qquad [7]$$

Die Formeln [6] und [7] stellen das Zermahlungspotential eines Pulverkornes in der arbeitenden Mühle dar. Man kann daraus im Prinzip das statistisch-mechanische Verhalten des Mahlgutes, insbesondere auch die Korngrößenverteilung ableiten.

3. *Die Korngrößenverteilung*

Die Korngrößenverteilung bei Zermahlungsgleichgewichten kann aus der Bedingung gefunden werden, daß die Zustandswahrscheinlichkeit des Systems im Gleichgewicht ein Maximum haben muß. Diese Bedingung ist bekanntlich mit der Forderung identisch, daß die freie Energie des Systems ein Minimum besitzt, bzw. daß das totale Differential dF verschwindet. Hält man die „Mühlentemperatur", das Mühlenvolumen und die Gesamtzahl N der Primärblöckchen konstant, dann sind die Zahlen n_p, welche angeben, wieviele Körner aus p Primärblöckchen bestehen, die einzigen Variablen. Man erhält als Minimumsbedingung

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial n_1}\right) dn_1 + \left(\frac{\partial F}{\partial n_2}\right) dn_2 + \ldots + \left(\frac{\partial F}{\partial n_p}\right) dn_p$$
$$d_p = \sum_p F^*_p dn_p = 0, \qquad [8]$$

mit der Nebenbedingung

$$\sum_p p\, dn_p = 0, \qquad [9]$$

welche die Konstanz der Blöckchenzahl gewährleistet.

Die Gleichungen [8] und [9] können auf sehr viele verschiedene Weisen befriedigt werden. Von den zahlreichen Lösungen des Gleichungssystems [8, 9] ist jedoch jene am wahrscheinlichsten, die für die verschiedenen Korngrößen in einer Gleichgewichtsverteilung im einzelnen führt. D. h. die Verteilungszahlen n_{pi} und n_{pj} für zwei beliebige Korngrößen p_i und p_j verhalten sich im Gleichgewicht des Gesamtsystems so, als ob nur diese beiden Teilchengrößen allein vorhanden wären (Principle of detailed balancing). Dieses Resultat folgt aus der Forderung, daß in den für die statistische Behandlung geeigneten Systemen bei dynamischem Gleichgewicht für jeden Vorgang gleichzeitig ein inverser Vorgang abläuft.

Das Prinzip des „Detail-Gleichgewichtes" ermöglicht es, Gleichung [8] mit p Variablen in p Gleichungen mit 2 Variablen aufzuspalten:

$$F_1^* dn_1 + F^*_2 dn_2 = 0, F_1^* dn_1 + F_p^* dn_p = 0, \text{usw.} [10]$$

Die Nebenbedingung [9] nimmt für jede dieser p Gleichungen die Form

$$p\, dn_p = -dn_1 \qquad [11]$$

an.

Aus [10] und [11] folgt

$$p F_1^* = F_p^*. \qquad [12]$$

Einsetzen von [6] in [12] ergibt

$$\left(\text{mit } m_p = p m_1,\ A = \left(\frac{8\pi^2 k T_z}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}}\right)$$

$$n_p = n_1 p^{\frac{3}{2}} J_p^{\frac{3}{2}} A e^{-\frac{U_p + (p-2)3F^*_{osz} - (p-1)F_1^*}{kT_z}} \qquad [13]$$

Es bleibt nun noch zu überlegen, wie einerseits die Größen U_p und J_p von p abhängen und andererseits p von der Korngröße k. Für die mittlere Bindungsenergie U_p eines aus p Primärblöckchen bestehenden Kornes dürfte wohl die Annahme am plausibelsten und einfachsten sein, daß die Bindungsenergie proportional p ist.

$$U_p = u_1 p; \qquad [14]$$

u_1 ist die Bindungsenergie pro Primärblöckchen.

Für das Trägheitsmoment J_p eines Kornes wird man entsprechend

$$J_p = i_1 p^s \qquad [15]$$

setzen, wobei der Exponent s von der Form abhängt, die die Körner im allgemeinen besitzen. Bei kugelförmigen Körnern wäre $s = 5/3$.

Ein ähnlicher von der Form der Körner bestimmter Zusammenhang besteht zwischen der Blöckchenzahl p und der Korngröße k:

$$p = c_3 k^c = \left(\frac{k}{k_1}\right)^c. \qquad [16]$$

Setzt man [14], [15] und [16] in [13] ein und faßt man alle Proportionalitätsfaktoren zu den Konstanten a und b zusammen, dann erhält man mit der Näherung $p \simeq (p-1) \simeq (p-2) \gg 1$

$$n_k = a k^d e^{-bk^c} \qquad [17]$$

Hierbei ist

$$a = n_1 A i_1^{\frac{3}{2}} c_3^{\frac{3}{2}(s+1)}$$
$$b = c_3 (u_1 + 3F^*_{osz} - F_1^*)$$
$$d = \frac{3c}{2}(1+s)$$

Wird n_k nicht durch Auszählen, sondern durch Auswiegen bestimmt, dann muß die

rechte Seite von [17] noch durch das Durchschnittsgewicht $p\,m_1 = m\,c_3\,k^c$ dividiert werden.

Zu Gl. [17] ist noch folgendes zu sagen: Sie hat nahezu die gleiche Form wie die empirisch gut bewährte Formel [1] von Rosin-Rammler. Der einzige Unterschied zwischen den beiden Formeln besteht darin, daß bei Rosin-Rammler die Beziehung $d = c - 1$ gefordert wird, während diese beiden Parameter in [17] voneinander mehr oder weniger unabhängig sind*). Außerdem scheint bei Rosin-Rammler b immer eine positive Größe zu sein. Diese Voraussetzung müßte auf Grund der statistischen Ableitung von [17] nicht notwendigerweise erfüllt sein. Sie ist nur dann zutreffend, wenn $|F_1^*| > |u_1 + 3\overline{F^*_{osz}}|$. Bedenkt man, daß F^*_{osz} im allgemeinen eine sehr kleine negative Größe ist, die zunächst vernachlässigt werden kann, dann folgt, daß bei positivem b das Zermahlungspotential F^*_1 eines einzelnen Primärblöckchens dem Betrag nach größer sein muß als die Bindungsenergie pro Primärblöckchen u_1. Nur dann kann die Verteilungsfunktion n_k für eine bestimmte Korngröße k_{max} ein Maximum besitzen**).

Abschließend möchte ich noch die eben abgeleitete Zermahlungsformel kritisch beleuchten. Die algebraische Form dieser Formel ist so charakteristisch für statistische Gesetze, daß es scheinen könnte, die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment sei nur ein schwaches Argument für die Gültigkeit der speziellen Formeln [2]—[12] bei Zermahlungsgleichgewichten. Dazu ist zu sagen, daß eben auch die Formeln [2]—[12] einen so ganz allgemeinen Charakter haben, daß ihre Gültigkeit im Vorhinein kaum bezweifelt, sondern im Gegenteil erwartet werden mußte. Außerdem ist zu beachten, daß auch statistische Gesetze die verschiedensten algebraischen Formen haben können. Die Formel von Rosin-Rammler ist dadurch charakterisiert, daß sie im wesentlichen das Produkt zweier Potenzen ist, von denen die eine die Korngröße k im Exponenten und die andere in der Basis enthält. Dieser Sachverhalt, der auch anders sein könnte, wird durch den speziellen Formalismus der statistischen Mechanik automatisch wiedergegeben.

Umgekehrt darf man nicht vergessen, daß der Ableitung von Formel [17] ungemein vereinfachte Modellvorstellungen zugrunde gelegt wurden, deren Zulässigkeit keinesfalls notwendig sein muß. Die statistische Mechanik könnte natürlich beliebig komplizierte Kornverteilungsfunktionen liefern, wenn man nur ein ausreichend kompliziertes Modell des Mahlgutes wählt. Man könnte daher schließen, daß das einfache, in dieser Arbeit behandelte Modell immer dann einigermaßen zutreffend ist, wenn die Rosin-Rammlersche Formel durch das Experiment bestätigt wird. In den Fällen, wo Formel [17] nicht ausreicht, das Experiment zu beschreiben, könnte man eine Erweiterung der Theorie vielleicht durch eine Überlagerung von mehreren Formeln des Typs [17] mit verschiedenen Parametern a, b, c, d versuchen. Auf diese Art würde die Verschiedenheit der einzelnen Primärblöckchen und ihres Einbaues in die Körner Rechnung getragen, ohne daß dadurch das Modell des Mahlgutes grundsätzlich geändert würde. Es wäre aber natürlich auch möglich, daß die Annahme über die Existenz der Primärblöckchen und die damit verknüpfte Vernachlässigung von chemischen Hauptvalenzen an sich nicht immer zulässig ist. In diesem letzteren Falle könnte die Bindungsenergie der Pulverkörner eine ziemlich komplizierte Funktion der Korngröße sein, die aber einer theoretischen Behandlung kaum zugänglich sein dürfte.

*) Gl. [17] mit 4 unabhängigen Parametern wurde ursprünglich von K. Sperling aus Zermahlungsexperimenten abgeleitet; erst nachträgl. wurde die Vereinfachung $d = c - 1$ eingeführt, um eine Gleichung zu erhalten, die in geschlossener Form integriert werden kann. Vgl. dazu E. Rammler, V.D.I. Verft. (**1936/37**), 161.

**) Man kann sich die Verhältnisse leicht durch einen Vergleich mit einem realen Gas veranschaulichen. Ist u_1 größer als F_1^*, dann kondensiert das Gas; ist dagegen F_1^* größer, dann hat man es je nach dem Verhältnis $F_1^* : u_1$ mit einem realen Gas zu tun, dessen Moleküle zu mehr oder weniger großen Schwärmen assoziiert sind. Dieser letztere Fall entspricht einer Verteilungskurve mit Maximum. Bei Gasen liegt das Maximum allerdings meistens bei sehr kleinen Schwärmen, i. a. sogar bei den isolierten Molekülen.

Zusammenfassung

Ausgehend von der Erfahrung, daß beim Zermahlen von Pulvern nicht nur Zerkleinerungsvorgänge, sondern auch die inversen Sinterungsprozesse beobachtet werden, die zur Erreichung eines Zermahlungsgleichgewichtes führen können, wird versucht, die Zermahlungsvorgänge mit den Methoden der statistischen Mechanik theoretisch zu behandeln. Die modellmäßigen Voraussetzungen und die Grundprinzipien der Theorie werden zuerst entwickelt und anschließend auf das Problem der Korngrößenverteilung im Mahlgut angewandt. Dabei erhält man eine Formel vom Typ der bekannten empirischen Formel von Rosin-Rammler als den einfachsten Fall einer Korngrößenverteilungsfunktion.

Aus dem Forschungslaboratorium der Zellstoffabrik Waldhof

Zur Auswertung osmotischer Messungen: Vorgänge an senkrecht angebrachten Membranen

Von Hans Lang

Mit 9 Abbildungen

(Eingegangen am 29. Februar 1952)

In einer vorläufigen Mitteilung[1]) war einiges über die Auswertung osmotischer Messungen gesagt worden. Es war dort angegeben, daß man in bestimmten Fällen an Stelle der angenäherten Formel

$$\Pi = g\varrho(K-H) \qquad [1]$$

die genauere Formel, die die Dichtedifferenz zwischen Lösungsmittel und Lösung berücksichtigt,

$$\Pi = g\varrho(K-h) - g\varrho_0(H-h) = g\varrho(K-H) + g(\varrho-\varrho_0)(H-h) \qquad [2]$$

anwenden muß. (Π osmotischer Druck, ϱ Dichte der Lösung, ϱ_0 Dichte des Lösungsmittels, g Schwerebeschleunigung, h Höhe der Membran, K Höhe des Lösungs-, H Höhe des Lösungsmittelmeniskus).

Tab. 1 zeigt den Unterschied der nach Gl. [1] bzw. [2] berechneten Molekulargewichte, die sich bei Messungen von Nitrocellulosen in Azeton in einem Osmometer von Mead und Fuoss ergeben (H − h = 25 cm).

Tabelle 1

Molekulargewicht M		
nach Formel [1]	nach Formel [2]	Abweichung
573 000	446 000	22%
354 000	313 000	12%
256 000	229 000	11%
115 000	109 000	5%

Tabelle 2

M n. Formel [1]	$a = \frac{\varrho-\varrho_0}{c}$	$H-h$ 10 cm	20 cm	30 cm
100 000	0,0002 cm	0,8%	1,6%	2,4%
	0,0006	2,4	4,6	6,8
	0,001	3,9	7,5	10,8
500 000	0,0002	3,9	7,5	10,8
	0,0006	10,8	19,5	26,6
	0,001	16,8	28,8	37,7
1 000 000	0,0002	7,5	13,9	19,5
	0,0006	19,5	32,6	42,0
	0,001	24,1	44,6	54,6

Tab. 2 zeigt ganz allgemein, wie groß die prozentualen Abweichungen zwischen dem Molekulargewicht, das man nach Formel [1] errechnet, und dem Molekulargewicht sind, das sich aus Formel [2] ergibt. Die Abweichungen hängen von der Höhendifferenz zwischen Lösungsmittelmeniskus und Membran H − h, dem Koeffizienten a in der Dichtefunktion $\varrho - \varrho_0 = ac$ (c Konzentration in g/l) und dem Molekulargewicht M ab.

Für Mead-Fuoss-Osmometer[2]), deren Membran senkrecht aufgespannt ist und deren Membrandurchmesser etwa 10 cm beträgt, ergibt sich aus Formel [2] eine interessante Frage: Wie kommt es, daß sich für verschieden hohe Stellen der Membran ein verschiedener osmotischer Druck berechnet? Welcher physikalische Sinn kommt den Überdrucken oberhalb der Membran zu? Im ersten Abschnitt werden diese Fragen thermodynamisch angegangen und der osmotische Druck im Schwerefeld behandelt. Im zweiten Abschnitt werden Versuche beschrieben. Diese zeigen für Osmometer nach Mead und Fuoss eine charakteristische Abhängigkeit der Steighöhendifferenz K − H von H − h̄ (h̄ Höhe der Membranmitte). Andere Experimente geben Einblick in die Kinetik der Gleichgewichtseinstellung in verschiedenen Höhen. Diese Kinetik wird im dritten Abschnitt rechnerisch behandelt, die Versuche werden diskutiert.

An einem Zahlenbeispiel wird erklärt, welche Strömungsvorgänge sich im einzelnen bei der Einstellung des osmotischen Gleichgewichtes abspielen. Es wird der Grund angegeben, warum man Formel [2] anwenden darf, wenn man für h die mittlere Höhe der Membran einsetzt. Schließlich wird noch darauf hingewiesen, daß man Sedimentationsversuche molekulareinheitlicher Substanzen mit Hilfe semipermeabler Membranen ausführen kann.

1. *Osmotisches Gleichgewicht im Schwerefeld*

Das osmotische Gleichgewicht ist ein Gleichgewicht bezüglich des Lösungsmittelaustausches durch eine Membran, die für den gelösten Stoff undurchlässig ist.

[1]) H. Lang, Kolloid-Z. **122**, 165 (1951).

[2]) R. M. Fuoss und D. J. Mead, J. Phys. Chem. **47**, 59 (1943).

Das heißt, wenn in einem Osmometer alle Phasen untereinander im Gleichgewicht hinsichtlich des Lösungsmittels stehen, darf zwischen ihnen kein Lösungsmittelaustausch mehr stattfinden. (Im Schwerefeld behandelt man alle in der Höhendimension unendlich dünnen Schichten als selbständige Phasen und charakterisiert sie durch ihre Höhenkoordinate h). Nun vollzieht sich aber in der Lösung ein Vorgang, die Sedimentation, die normalerweise erst nach sehr langer Zeit zur Ruhe kommt. Eine Modellbetrachtung zeigt, wie das osmotische Gleichgewicht mit dem Sedimentationsgleichgewicht gekoppelt ist.

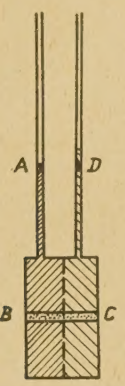

Abb. 1
Zum Zusammenhang zwischen osmotischem und Sedimentationsgleichgewicht

Wir nehmen an (s. Abb. 1), zwischen den Phasen B und C, die sich in gleichen Höhen auf verschiedenen Seiten der Membran befinden, besteht Gleichgewicht, ebenso zwischen den Lösungsmittelphasen A und B. Zwischen den Lösungsphasen C und D hat sich das Sedimentationsgleichgewicht aber noch nicht eingestellt. Dann ist A zwar auch mit C, aber noch nicht mit D im Gleichgewicht. Die Druckdifferenz zwischen A und D ist kein Gleichgewichtsdruck. Nehmen wir nun an, wir können die Einstellung des Sedimentationsgleichgewichtes abwarten. Dann sind auch A und D in bezug auf das Lösungsmittel im Stoffaustausch-Gleichgewicht. Man kann A und D verbinden und in dem Verbindungsrohr eine Membran aufspannen. Es wird dann zwischen A und D kein Stofftransport mehr erfolgen, denn dieser ist schon vorher auf dem Umweg A–B–C–D vonstatten gegangen. Man kann den Überdruck zwischen A und D als osmotischen Druck bezeichnen. Dieser ist von dem osmotischen Druck in dem Niveau BC verschieden, weil dort eine andere durch das Sedimentationsgleichgewicht festgelegte Konzentration herrscht. Wir können also sagen:

„Im vollständigen Gleichgewicht ist der Überdruck in jeder Höhe ein osmotischer Druck, der den in dieser Höhe im Sedimentationsgleichgewicht vorliegenden Zustandsgrößen Druck, Konzentration und Temperatur zugeordnet ist."

Diese rohe Modellbetrachtung ist in einer anderen Veröffentlichung[3]) in thermodynamische Formeln gekleidet. Welchen Einfluß haben diese Ergebnisse auf die Auswertung osmotischer Messungen? Der erste Schluß, den man ziehen kann, ist folgender: Da sich in der Versuchszeit in den Kapillaren, die den Flüssigkeitsstand anzeigen sollen und den größten Teil der Gesamt-Osmometerhöhe ausmachen, kein Sedimentationsgleichgewicht einstellen kann, kann der Überdruck in allen Niveaus oberhalb der Membran kein Gleichgewichtsdruck, d. h. kein osmotischer Druck sein. Das gilt auch für das Niveau des Lösungsmittelmeniskus. In der Lösung muß sich aber längs einer vertikal ausgedehnten Membran Gleichgewicht und damit Sedimentationsgleichgewicht einstellen. Dazu ist kein vertikaler Stofftransport erforderlich, sondern es werden je nach der Höhe in die Lösung verschieden große Mengen Lösungsmittel eindringen, so daß sich dort die Gleichgewichtskonzentrationen einstellen. Diese Vorgänge müssen näher untersucht werden; es muß weiterhin diskutiert werden, ob das allgemein übliche Verfahren, den Überdruck in der Mitte der Membran (Höhe $\bar{h}$) dem osmotischen Druck der Ausgangskonzentration gleichzusetzen, gerechtfertigt ist.

2. *Versuche*

Es wurde auf die Lösungs- und Lösungsmittelkammer eines Osmometers je eine 80 cm lange Kapillare aufgesetzt. Die Meßlösung wurde während einer Versuchsreihe unverändert beibehalten, die Höhe des Lösungsmittelmeniskus ($H - \bar{h}$) von Versuch zu Versuch verschieden vorgegeben und die resultierende Steighöhendifferenz ($K - H$) abgelesen. Auf diese Weise wurden Lösungen verschiedener Konzentrationen zweier verschieden hochmolekularer Nitrozellulose-Fraktionen und eine Polystyrol-Lösung untersucht. Die Ergebnisse sind in Abb. 2 wiedergegeben. Aus den Experimen-

[3]) H. Lang, Z. f. Naturforschung, im Druck.

ten ergibt sich für jede Meßreihe die Beziehung

$$K - H = C - \frac{\varrho - \varrho_0}{\varrho}(H - \bar{h})$$

(C Konstante). Dies ist Formel [2], wenn man

$$C = \frac{\Pi}{g\,\varrho}$$

setzt. Man erhält also für alle Versuche einer Versuchsreihe in der Höhe der Membranmitte h den gleichen Überdruck. Aber auch in allen anderen Niveaus, die gleich weit von $\bar{h}$ wegliegen, ist bei den verglichenen Versuchen der Überdruck, den man nach Formel [2] berechnet, derselbe. Wir halten als Ergebnis fest, daß sich bei verschieden hohem Stand des Lösungsmittelmeniskus alle Überdrucke, auch alle Überdrucke längs der Membran, reproduzieren. Mit diesem Resultat muß jede Erklärung, die man für die Verhältnisse an der Membran geben will, in Einklang stehen.

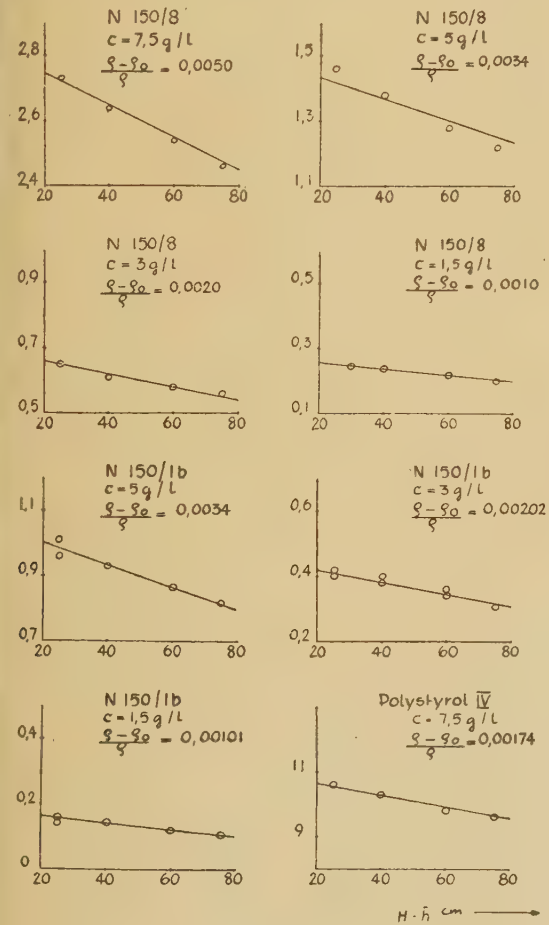

Abb. 2
Steighöhendifferenz in Abhängigkeit von der Füllhöhe der Kapillaren für verschiedene Lösungen zweier Nitrozellulosefraktionen N 150 1b u. 8 und eines Polystyrols IV

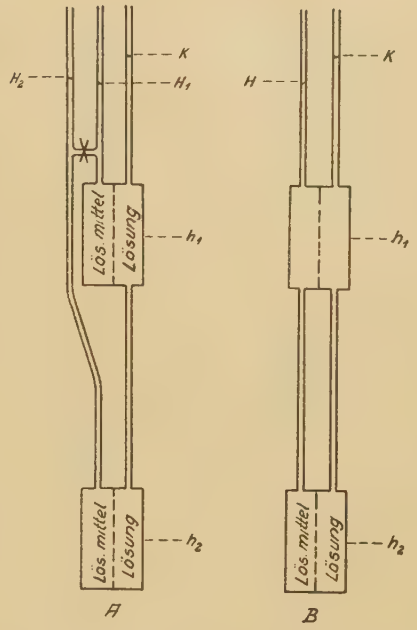

Abb. 3
Schematische Darstellung von Osmometeranordnungen

Die weiteren Versuche sollen zeigen, daß sich an der Membran ein Konzentrationsgefälle ausbilden kann. Im Experiment stellen zwei verschieden hoch angebrachte Osmometer (Höhenunterschied 50 cm) zwei verschieden hohe Stellen der Membran dar (Abb. 3, Anordnung A). Die Lösungskammern sind fest verbunden. Die Lösungsmittelkammern besitzen getrennte Kapillaren, die untereinander durch ein absperrbares Rohr zusammenhängen. Bei geöffnetem Ventil stehen die Menisken des Lösungsmittels gleich hoch. Die osmotischen Vorgänge sind dann die gleichen wie in der Anordnung B, bei der die Lösungsmittelkammern fest verbunden sind.

In der Versuchsanordnung (A) kann man aber auch die beiden Lösungsmittelkammern durch Schließen des Ventils voneinander trennen und an der Änderung des Flüssigkeitsstandes die Flüssigkeitsvolumina ablesen, die durch jede der beiden Membranen hindurchgetreten sind. Am Anfang des Versuches wurden sämtliche Menisken gleich hoch eingestellt. Bei geschlossenem Ventil änderten sich die Menisken ungleich stark 15 Minuten lang; dann wurde die Änderung der Steighöhe abgelesen. Durch kurzes Öffnen des Ventils vollzog

sich dann ein Niveauausgleich. Der Zustand entsprach nun der Anordnung B. Dann wurde das Ventil wieder 15 Minuten lang geschlossen usw. Aus den Steighöhen-Änderungen ergaben sich die Volumina, die durch die obere und untere Membran hindurchgeströmt waren. Die Summe dieser Volumina wurde gegen die Zeit aufgetragen (Abb. 4).

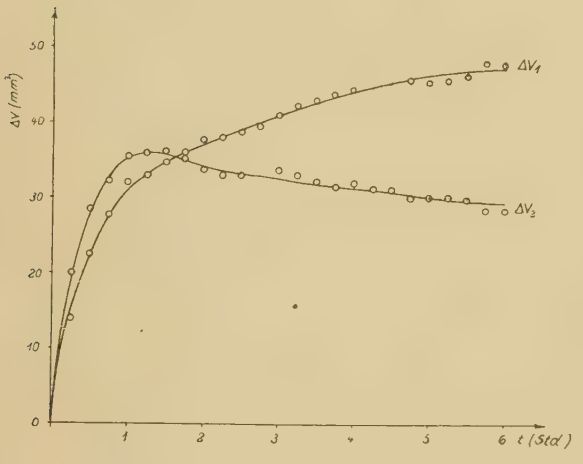

Abb. 4
Das durch die obere (1) und untere Membran (2) in die Lösung eingeströmte Lösungsmittelvolumen ΔV in Abhängigkeit von der Zeit. Membranabstand 50 cm. Meßsubstanz Nitrocellulose in Aceton 7,5 g/l

Sie sind ein Maß für die zeitliche Konzentrationsänderung. Man erkennt, daß sich zuerst die Lösungen in beiden Kammern verdünnen, daß sich dann aber die Lösung in der unteren Kammer wieder konzentriert. Es ist leicht einzusehen, daß bei dieser Versuchsführung der Konzentrationsunterschied, der sich in den beiden Lösungsmittelkammern durch verschieden intensive bzw. entgegengerichtete Lösungsmittelströmung ausbildet, kleiner ist als bei dauerndem Gleichstand der Lösungsmittelmenisken oder, was dasselbe ist, bei der Anordnung B. Wenn man die Meßperioden von je 15 Minuten, bei denen das Ventil geschlossen ist, unendlich klein macht, geht der Versuchsablauf in den der Anordnung B über. Die für diese Anordnung berechneten Kurven (Abb. 7) stimmen ebenfalls qualitativ mit den experimentellen überein, wenn man davon absieht, daß die Kurve für die untere Membran in Abb. 4 zuerst schneller ansteigt. Im Experiment ist offensichtlich die Durchlässigkeit der unteren Membran größer als die der oberen, während bei der Rechnung die Durchlässigkeiten der Einfachheit halber gleich angenommen wurden. Es sind noch andere experimentelle Schwierigkeiten zu erwähnen. Da Wärmeausdehnungseffekte sehr stören, wurde in einem thermokonstanten Raum bei $20 \pm 0{,}5°$ C gearbeitet. Die Osmometerkammern wurden von temperiertem Wasser aus einem Höppler-Thermostaten umspült. Die nie ganz vermeidbaren Flüssigkeitsverluste infolge Undichtigkeit der Osmometer (9 Ventile und 12 bleigedichtete Verschraubungen) und infolge Verdampfung wurden rechnerisch gleichmäßig auf die drei Kapillaren verteilt und von den Volumenänderungen in Abzug gebracht. Das Nadelventil, das die Verbindung der beiden Lösungsmittelkapillaren sperrte, durfte beim Schließen nur sehr wenig Flüssigkeit verdrängen. Schließlich wurde auch noch der unterschiedliche Querschnitt der Kapillaren berücksichtigt, aber dessen geringe Änderung mit der Höhe vernachlässigt. Angesichts dieser Schwierigkeiten begnügten wir uns damit, den vermutlichen Effekt nur qualitativ zu demonstrieren. Um den Effekt ganz drastisch zu zeigen, wurde noch ein weiterer Versuch angeschlossen (Abb. 5).

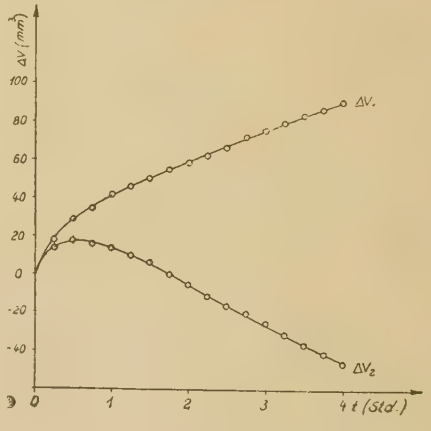

Abb. 5
Das durch die obere (1) und untere Membran (2) in die Lösung eingeströmte Lösungsmittelvolumen ΔV in Abhängigkeit von der Zeit. „Membranabstand" 268 cm. Meßsubstanz Nitrocellulose in Aceton 7,5 g/l

Die Versuchsführung war unverändert. Am oberen Ende der beiden Lösungsmittelkapillaren waren verschließbare Hähne angebracht; zwischen die beiden Kapillaren war ein mit Lösungsmittel (Azeton) gefülltes weites U-Rohr eingeschmolzen. Dadurch war es möglich, im Kapillarrohr, das zu der unteren Membran gehörte, einen konstanten Unterdruck von 8 mm Azeton aufrechtzuerhalten. Am Anfang standen

die drei Flüssigkeitsmenisken gleich hoch. Infolge des Dichteunterschiedes zwischen Lösung und Lösungsmittel ist nun an und für sich schon die Druckdifferenz zwischen den beiden Kammern an der unteren Membran um

$$g(\varrho - \varrho_o)(h_1 - h_2) = g \cdot 0{,}0040 \cdot 50 \left[\frac{dyn}{cm^2}\right]$$

größer als an der oberen Membran. Wenn man auf die eine Lösungsmittelkapillare noch einen zusätzlichen, während des Versuches konstant bleibenden Unterdruck von 8 mm Azeton, d. s.

$$g \cdot 0{,}7909 \cdot 0{,}8 \left[\frac{dyn}{cm^2}\right]$$

anlegt, hat man die gleichen Versuchsbedingungen, als ob die beiden Membranen 208 cm übereinander angebracht wären.

Denn es ist

$$50 + \frac{0{,}7909 \cdot 0{,}8}{0{,}0040} = 208 \ [cm]$$

Abb. 5 zeigt den erwarteten Effekt, Einstellung eines Konzentrationsgefälles in der Lösung durch verschieden intensive bzw. einander entgegengerichtete Strömungsvorgänge noch deutlicher als Abb. 4. Es muß noch erwähnt werden, daß bei diesem Versuch der Niveauausgleich der beiden Lösungsmittelkapillaren nicht durch Öffnen des Verbindungsventils erfolgen konnte, sondern mittels der an Fuoss-Mead-Osmometern angebrachten Niveaurohre bewerkstelligt wurde.

3. *Kinetik der Gleichgewichtseinstellung in verschiedenen Höhen*

Die zuletzt genannten Versuche bedürfen noch einer rechnerischen Behandlung, ehe endgültige Schlüsse aus ihnen gezogen werden. Wir besprechen zunächst die Osmometeranordnung, die den wirklichen Verhältnissen näherkommt. Die beiden Lösungsmittel- und Lösungskammern sind verbunden (Abb. 3, B). Die Membranen befinden sich in den Höhen h_1 und h_2. Die Geschwindigkeit, mit der das Lösungsmittel durch die Membran strömt, ist proportional der Differenz zwischen dem osmotischen Druck Π und dem augenblicklichen Überdruck ΔP. Wir drücken die Geschwindigkeit durch die Volumenzunahme in der Zeiteinheit in der Lösungskammer

$$\frac{d\,\Delta V}{dt}$$

aus. In der Höhe h_i gilt

$$\frac{d\,\Delta V_i}{dt} = \alpha\,(\Pi_i - \Delta P_i) \quad (i = 1,2) \qquad [3]$$

(α Durchlässigkeitsfaktor der Membran). Π_i und ΔP_i sind Funktionen der Zeit oder, wenn man so will, der Volumenzunahme in den Lösungskammern. Letztere werden mit Hilfe der folgenden Beziehungen eingeführt. Nach Formel [2] ist

$$\Delta P_i = g\,\varrho(K - H) + g(\varrho - \varrho_o)(H - h_i) \qquad [4]$$

Die osmotischen Drucke nehmen wir als ideal an.

$$\Pi_i = \frac{RT}{M}\,c_i \qquad [5]$$

Es ist

$$\frac{\Delta V_1 + \Delta V_2}{q} = K - H_o = H_o - H = \frac{K - H}{2} \qquad [6]$$

(q Querschnitt der Kapillaren, H_o Anfangshöhe des Lösungs- und Lösungsmittelmeniskus).

Die Abnahme der Konzentration ist von der Volumenänderung abhängig. Wir schreiben in erster Näherung

$$c_i = c_o - \frac{c_o}{V_o}\,\Delta V_i \quad (i = 1,2) \qquad [7]$$

(c_o Anfangskonzentration, V_o Volumen der Lösungskammer).

Wir setzen [6] in [4], [7] in [5], [4] und [5] in [3] ein, bilden die Summe der Ausdrücke [3] für die Höhen h_1 und h_2 und integrieren.

$$\Delta V_1 + \Delta V_2 = \frac{1}{A+B}\left[\frac{2RT\,c_o}{M} - g(\varrho - \varrho_o)(2H_o - h_1 - h_2)\right]\left[1 - e^{-\alpha(A+B)t}\right] \qquad [8]$$

Die Abkürzungen A und B bedeuten

$$A = \frac{RTc_o}{MV} \qquad B = \frac{2g(\varrho + \varrho_o)}{q}$$

Mit [6] und [8] findet man

$$K - H = \frac{2}{q} \cdot \frac{1}{A+B}\left[\frac{2RTc_o}{M} - g(\varrho - \varrho_o)(2H_o - h_1 - h_2)\right]\left[1 - e^{-\alpha(A+B)t}\right] \qquad [8a]$$

Diese Beziehung gibt die zeitliche Änderung der Steighöhendifferenz K — H an.

Man kann die Gln. [3] bis [7] auch benützen, um $\Delta V_1 - \Delta V_2$ auszurechnen. Man erhält dann

$$\Delta V_1 - \Delta V_2 = \frac{1}{A}\,g(\varrho - \varrho_o)(h_1 - h_2)(1 - e^{-\alpha A t}) \qquad [9]$$

Mit Hilfe von (7) findet man hieraus

$$c_2 - c_1 = \frac{c_o}{V_o}\,\frac{1}{A}\,g(\varrho - \varrho_o)(h_1 - h_2)(1 - e^{-\alpha A t}) \qquad [9a]$$

Für den Gleichgewichtszustand ergeben sich Beziehungen, wenn man in [8] und [9] $t = \infty$ setzt:

$$\Pi_1 = \Delta P_1 \qquad \Pi_2 = \Delta P_2$$

Aus (9) allein kann man für $t = \infty$ ableiten

$$\frac{RT}{M}(c_2 - c_1) = g(\varrho - \varrho_0)(h_1 - h_2) \qquad [10]$$

Dies ist eine grobe Näherung der Sedimentationsgleichgewichtsbeziehung.

Man findet also auch durch kinetische Betrachtung, daß sich das Sedimentationsgleichgewicht längs der Membran einstellt. Gl. [10] leitet man mit den gleichen Vernachlässigungen, die oben gemacht wurden, auf folgende Weise thermodynamisch aus der Gleichgewichtsbedingung für das Lösungsmittel ab.

Es bedeuten $\mathfrak{V}$ das partielle molare Volumen des Lösungsmittels in der Lösung, $\mathfrak{V}_0$ das Molvolumen des reinen Lösungsmittels, x Molenbruch des Lösungsmittels, $RT\,d\,ln\,x$ die differentielle Änderung des chemischen Potentials bei konstanter Temperatur und bei konstantem Druck für ideale Lösungen. Die Gleichgewichtsbedingung im Schwerefeld lautet:

$$RT\,d\,ln\,x + \mathfrak{V}\,dP - Mg\,dh = 0$$

Wir benützen außerdem noch die Gleichung für ideale Lösungen $\mathfrak{V} = \mathfrak{V}_0$ und die anderen Beziehungen

$$dP = -\varrho g\,dh, \quad M = \varrho_0 \mathfrak{V}_0$$

So ergibt sich

$$\frac{RT}{\mathfrak{V}_0} d\,ln\,x = (\varrho - \varrho_0) g\,dh$$

Wie bei der kinetischen Ableitung nehmen wir die Dichten konstant an und integrieren:

$$\frac{RT}{\mathfrak{V}_0}(ln\,x_2 - ln\,x_1) = (\varrho - \varrho_0) g (h_2 - h_1)$$

Wir benützen nun die Näherung, wie sie bei der Ableitung des van't Hoffschen Gesetzes für den osmotischen Druck üblich ist

$$ln\,x_2 - ln\,x_1 \approx (1 - x_1) - (1 - x_2) \approx \frac{\mathfrak{V}_0}{M}(c_1 - c_2)$$

und erhalten dann

$$\frac{RT}{M}(c_2 - c_1) = g(\varrho - \varrho_0)(h_1 - h_2)$$

Die thermodynamische und kinetische Ableitung liefern also beide, daß sich längs der Membran Sedimentationsgleichgewicht einstellt. Die beiden Formeln stimmen überein, weil in beiden Fällen die gleichen Vernachlässigungen gemacht wurden.

Man kann die Gln. [8] und [9] benützen, um außer der Steighöhendifferenz $K - H$ und Konzentrationsdifferenz $c_2 - c_1$ auch noch die Einzelwerte der Durchflußvolumina ΔV_1, ΔV_2, der Konzentrationen c_1, c_2, osmotischen Drucke Π_1, Π_2 und Überdrucke ΔP_1, ΔP_2 in ihrer Abhängigkeit von der Zeit ausrechnen.

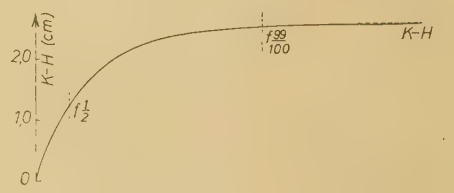

Abb. 6 Zeitliche Änderung der Steighöhe

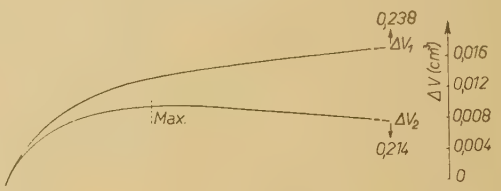

Abb. 7
Zeitliche Änderung der in die Lösung eingeströmten Flüssigkeitsvolumina, oben (1) und unten (2)

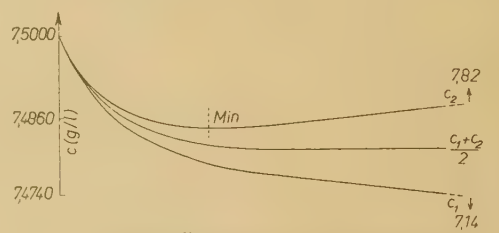

Abb. 8 Zeitliche Änderung der Konzentrationen

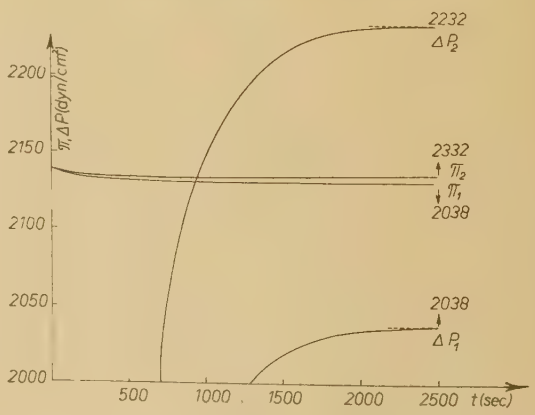

Abb. 9
Zeitliche Änderung der aktuellen Überdrucke und osmotischen Drucke, errechnet für eine angegebene Nitrozelluloselösung

Abb. 6, 7, 8 und 9 geben die entsprechenden Kurven für ein Zahlenbeispiel wieder. Die eingesetzten Zahlenwerte ent-

sprechen z. T. Versuchsbedingungen. Die Meßsubstanz ist Nitrocellulose in Azeton von der Anfangskonzentration 7,5 g/l, der Anfangsdichte 0,79485 g/cm³ und dem osmotischen Anfangsdruck 2140 dyn/cm². Die Dichte des reinen Lösungsmittels beträgt 0,7909 g/cm³, die Durchlässigkeit der Membran $2 \cdot 10^{-8} \frac{\text{cm}^3}{\text{sec}} / \frac{\text{dyn}}{\text{cm}_2}$, der Querschnitt der Kapillaren q ist $2 \cdot 10^{-2}$ cm². $H_o - h_1$ ist 25 cm, $H_o - h_2$ 75 cm.

Abb. 7 zeigt, welche Volumina in den Höhen h_1 (oben) und h_2 (unten) durch die Membran hindurchtreten. Nach etwa 15 Minuten sind in die untere Lösungskammer 0,01 cm³ eingedrungen. Die Konzentration hat dort auf 7,485 g/l abgenommen (Abb. 8), und die Steighöhendifferenz beträgt etwa 2,38 cm (Abb. 6). Der Überdruck an der unteren Membran hat in diesem Augenblick steigend den gleichen Wert erreicht wie der infolge Verdünnung abnehmende osmotische Druck, nämlich etwa 2133 dyn/cm² (Abb. 9). Da nun an der höheren Membran ΔP den Wert von Π noch nicht erreicht hat (Abb. 9), strömt dort immer noch Lösungsmittel in die Lösung ein (Abb. 7). Die Steighöhendifferenz (Abb. 6) und damit auch der Überdruck (Abb. 9) wachsen weiter an. ΔP_2 wird größer als Π_2 (Abb. 9), und die Strömungsrichtung an der unteren Membran kehrt sich um (Abb. 7), Konzentration (Abb. 8) und osmotischer Druck (Abb. 9) steigen wieder an. Die Zunahme des Überdruckes überwiegt aber noch bedeutend die Zunahme des osmotischen Druckes (Abb. 9). Eine Zeitlang wächst nun $-(\Pi_2 - \Delta P_2)$, während $(\Pi_1 - \Delta P_1)$ abnimmt (Abb. 9). Die Strömungsgeschwindigkeiten verhalten sich ebenso. Sehr bald, nach etwa 35 Minuten, hat die wachsende Strömungsgeschwindigkeit $-\frac{d\,\Delta V_2}{dt}$ den gleichen Wert erreicht wie das abnehmende $\frac{d\,\Delta V_1}{dt}$ (Abb. 9). Alles, was oben in die Lösungszelle hineinströmt, fließt unten wieder zurück (Abb. 7). Die Steighöhendifferenz kann sich nicht mehr ändern (Abb. 6), und die Überdrucke sind praktisch konstant (Abb. 9). Trotzdem dauert die Strömung oben und unten in entgegengesetzter Richtung an (Abb. 7). Die Konzentration in der oberen Kammer sinkt, während sie in der unteren steigt (Abb. 8). Die osmotischen Drucke ändern sich im gleichen Sinne mit (Abb. 9), bis schließlich $\Pi_1 = \Delta P_1$ und $\Pi_2 = \Delta P_2$ geworden ist. Die Endkonzentrationen betragen dann oben 7,14 g/l und unten 7,82 g/l. Insgesamt sind in die obere Lösungskammer 0,238 cm³ eingetreten, während aus der unteren 0,214 cm³ ausgeströmt sind. Die Konzentrationsdifferenz zwischen oben und unten hat sich innerhalb von sechs Tagen zu etwa 99 % eingestellt. Die mittlere Konzentration der beiden Lösungskammern beträgt schon nach etwa 35 Minuten 7,48 g/l und bleibt dann ziemlich konstant. Deshalb liegt es nahe, den nach 35 Minuten ablesbaren mittleren Überdruck der Ausgangskonzentration zuzuordnen. Diese Tatsache ist für die Auswertung osmotischer Messungen wichtig.

4. *Diskussion*

Wir werden zuerst diskutieren, inwieweit unsere Rechnungen mit den orientierenden Versuchen übereinstimmen. Wir werden dann zu zeigen versuchen, inwiefern man die Verhältnisse, die die Rechnung beschreibt, auf die Vorgänge bei einer normalen osmotischen Messung übertragen kann; wir werden dann die Ergebnisse kurz zusammenfassen und schließlich noch auf eine Methode hinweisen, mit deren Hilfe man das Sedimentationsgleichgewicht molekular-einheitlicher Substanzen untersuchen kann.

Die Vernachlässigungen der Rechnung, Idealität der Lösung, lineare Näherung in der Beziehung zwischen Volumenzunahme und Konzentration, Konstanz der Dichte, können nur ein grobes Bild von den wirklichen Vorgängen bei unseren Versuchen zeigen. Die resultierende Sedimentationsgleichgewichtsbeziehung ist deshalb auch nur linear. Die beiden rechnerisch behandelten Fälle liefern trotzdem Ergebnisse, die für die betreffenden Osmometeranordnungen exakt gültig sein müssen.

1. An verschieden hoch gelegenen Membranen stellen sich verschiedene Lösungskonzentrationen ein.
2. Die Beziehung zwischen Konzentration und Höhe ist durch das Sedimentationsgleichgewicht festgelegt.
3. Das Konzentrationsgefälle des Sedimentationsgleichgewichtes kommt dadurch zustande, daß in verschiedenen Höhen verschieden große Mengen Lösungsmittel durch die Membranen hindurchtreten.

4. Nach einer relativ kurzen Zeitspanne werden die Steighöhendifferenzen konstant, während der Prozeß der Gleichgewichtseinstellung noch andauert.

Punkt 1 und 3 werden durch die orientierenden Versuche unmittelbar bestätigt. Die experimentelle Kurve der Abb. 4 zeigt qualitativ den gleichen Verlauf wie die errechnete Kurve der Abb. 7. Die Umkehr der Strömungsrichtung hängt mit Punkt 4 zusammen: Obwohl sich die Konzentrationen noch ändern, sind die Überdrucke schon konstant, weil sich die Strömungsrichtung unten umgekehrt hat und die Geschwindigkeiten entgegengesetzt gleich geworden sind.

Oben ist schon gesagt, daß die Konzentrationsänderungen in der Anordnung B noch größer sein müssen, weil hier die Gleichgewichtseinstellung in verschiedenen Höhen allein durch Konzentrationsänderung und nicht wie in Anordnung A durch Konzentrationsänderung und Verschiebung der Einzelsteighöhendifferenzen erfolgen kann. Mit Hilfe der Anordnung B könnte man die zweite Behauptung nachprüfen. Vielleicht ist es sogar möglich, Sedimentationsgleichgewichtsuntersuchungen molekular-einheitlicher Substanzen auszuführen. Davon ist unten noch die Rede.

Man darf wohl annehmen, daß sich an zwei verschieden hochgelegenen Stellen einer einzigen Membran die gleichen Vorgänge abspielen wie an den beiden verschieden hoch angebrachten Membranen der Anordnung B. Deshalb ist sicher ein errechnetes Ergebnis der Anordnung B auch für ein einziges Osmometer gültig: Nachdem die Überdrucke konstant geworden sind, ist die mittlere Konzentration von der Ausgangskonzentration kaum verschieden und hat praktisch den Wert ihrer Endeinstellung schon erreicht. Daraus ergibt sich, daß bei der Auswertung osmotischer Messungen der Überdruck in der Mitte der Membran dem osmotischen Druck der Ausgangslösung gleichgesetzt werden kann. Damit steht im Einklang, daß sich in unseren Versuchen alle Überdrucke, von der Mitte der Membran an gemessen, reproduzierten, ganz gleich, wie groß zu Anfang die Differenz von Lösungsmittelmeniskus und Membranmitte vorgegeben war.

Man kann nicht sicher ausschließen, daß in der Zelle Konvektionsströme das Sedimentationsgleichgewicht dauernd stören. Dies ist z. B. der Fall, wenn ein Temperaturgefälle dauernd zwischen verschiedenen Teilen der Lösung aufrechterhalten wird. Auch können ununterbrochene mechanische Erschütterungen die Ausbildung eines Konzentrationsgefälles längs einer Membran verhindern. Dann läßt sich leicht auf ähnliche Weise wie oben ausrechnen, daß im „Endzustand" der mittlere Überdruck an der Membran dem Wert des osmotischen Druckes gleichkommt. Auf Grund der Gleichgewichtsstörungen wird dann aber oben und unten ununterbrochen Lösungsmittel in entgegengesetzter Richtung durch die Membran strömen. Andererseits ist es aber möglich, daß gerade durch Strömungsvorgänge Konvektionsströme entstehen, die die Einstellung des Sedimentationsgleichgewichtes beschleunigen[4]). Wenn störende Einflüsse vernachlässigt werden können, lassen sich Behauptungen 1 bis 4 auch auf die Verhältnisse in einem Osmometer übertragen. Dann dürfte sich der Prozeß der Gleichgewichtseinstellung etwa so abspielen: Zuerst ändern sich die Konzentrationen kaum, die Steighöhendifferenz erreicht einen Wert, bei dem der mittlere Überdruck an der Membran etwa dem osmotischen Druck der Ausgangslösung gleichkommt. Dann ist die Steighöhendifferenz fast konstant, der Überdruck in der oberen Hälfte der Membran kleiner, in der unteren Hälfte größer als der osmotische Druck. Nun strömen oben und unten etwa gleich große Volumina in entgegengesetzter Richtung durch die Membran. Die Konzentrationen ändern sich und nehmen Gleichgewichtswerte an. Dieser Schritt verläuft beträchtlich langsamer als die Einstellung der Steighöhendifferenz.

Für die Auswertungen osmotischer Messungen ergeben sich hieraus folgende Schlüsse: Die Überdrucke oberhalb der Membran sind für das osmotische Gleichgewicht ohne Bedeutung. Die Überdrucke längs der Membran sind nach der üblichen Meßzeit schon bald die Endwerte, die erst nach verhältnismäßig langer Zeit mit den osmotischen Drucken übereinstimmen werden. Diese osmotischen Drucke gehören dann zu Konzentrationen des Sedimentationsgleichgewichtes, die von der Ausgangskonzentration verschieden sind. Die Abweichungen der Endkonzentration von der Ausgangskonzentration ist in der Mitte der Membran vernachlässigbar. Deshalb ist es

[4]) Diskussionsbemerkung von G. V. Schulz bei dem Kolloquium für hochpolymere Chemie am 30. Oktober 1951 in Mainz.

zulässig, nach Konstantwerden der Steighöhendifferenzen den Überdruck in der Mitte der Membran dem osmotischen Druck der Ausgangskonzentration gleichzusetzen. Das letztere gilt auch dann, wenn infolge von Konvektionsströmen die Ausgangskonzentration in der Lösung dauernd erhalten bleibt.

Bisher war es nur auf kostspielige Weise möglich, in einer Lösung ein Sedimentationsgleichgewicht aufzubauen. Mit Hilfe einer senkrecht stehenden Membran läßt sich dies etwa in der gleichen Zeit wie in einem Ultrazentrifugen-Gleichgewichtsversuch bewerkstelligen. Der Kunstgriff besteht darin, den vertikalen Stoffaustausch horizontal vor sich gehen zu lassen. Etwa mehrere übereinander angebrachte Osmometer können als Versuchsanordnung (Anordnung B) dienen. Durch die Membran stellt sich natürlich nur Gleichgewicht bezüglich des Lösungsmittels ein, d. h. die Lösungsmittelkonzentrationen sind die des Sedimentationsgleichgewichtes. Es ist deshalb nicht möglich, polydisperse Substanzen in einer solchen Anordnung zu trennen. Aber eine molekulareinheitliche Substanz verteilt sich in der Lösung, wie es das Sedimentationsgleichgewicht verlangt. Man kann leicht nachrechnen, daß sich im normalen Schwerefeld die Konzentrationen hochmolekularer Substanzen in Höhenniveaus, die nicht weit voneinander liegen, schon beträchtlich unterscheiden. Versuche, die die Brauchbarkeit der Methode nachprüfen, können wir z. Zt. nicht ausführen.

Den Herren Prof. Dr. Reiff, Dr. Haas und Prof. Dr. Schulz danke ich für das gezeigte Interesse, sowie Fräulein Leschick für wertvolle Mitarbeit.

Zusammenfassung

Die Frage, warum sich für verschiedene Höhen einer Membran verschiedene osmotische Drucke berechnen lassen, wurde beantwortet. Es wurde ein Einblick in die Vorgänge gewonnen, die sich bei der Einstellung des Gleichgewichtes in verschiedenen Höhen abspielen, und eine tiefere Begründung für die Formel gegeben, nach der man den Überdruck in der Membranmitte dem osmotischen Druck der Ausgangslösung gleichsetzt. Es wurde gezeigt, daß sich ein Sedimentationsgleichgewicht durch horizontalen Stofftransport durch eine Membran ausbilden kann. Dieser Vorgang kann unter Umständen zur Untersuchung von Sedimentationsgleichgewichten hochmolekularer einheitlicher Substanzen im normalen Schwerefeld dienen.

Eine Reihe von Fragen, besonders quantitativer Art, bedarf noch der Bearbeitung.

Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Allahabad, Allahabad (Indien)

Viskosität und Kinetik bei der Bildung einiger anorganischer Gele*)

(Kinetik der Sol-Gel-Transformation)

*Von Satya Prakash und Prem Nath Saxena***)*

(Eingegangen am 14. Mai 1952)

Im Rahmen früherer Arbeiten über die Kinetik der Sol-Gel-Transformationen erwarteten wir (1), daß die Hydratationsgeschwindigkeit während der sogenannten „kontinuierlichen Gelierung", während der auch die Änderung der Viskosität gemäß der Gleichung $\eta_t = \eta_o \cdot e^{ht}$ (abgeleitet von Prakash und Dhar (2)), stattfindet, in bestimmter Weise von der Konzentration des zur Koagulation verwendeten Elektrolyten abhängig sei.

In einer früheren Veröffentlichung (3) konnten wir zeigen, daß der Faktor h in obiger Gleichung mit der Konzentration des koagulierenden Elektrolyten variiert, was sich durch die Gleichung $\log h = A + pc$ beschreiben läßt (A und p sind Konstanten und c ist die Konzentration des koagulierenden Elektrolyten). Wir haben bereits die Anwendbarkeit dieses Zusammenhanges für Eisenphosphat-, Eisenborat-, Eisensilikat-, Eisenarsenat- und Chromarsenat-Sole gezeigt.

Im folgenden teilen wir unsere Ergebnisse für gelierende Mischungen von Vanadiumpentoxyd und Chromhydroxyd und für Eisensilikat- und Zinnborat-Sole mit.

Experimentelles

Die Viskosität wurde ebenso wie früher (loc. cit.) gemessen. Die Meßtemperatur war 35,0 ± 0,1° C.

Nach Beendigung der Dialyse wurden je 10 ccm des Sols mit verschiedenen Mengen einiger Standardelektrolytlösungen versetzt und auf 20 ccm aufgefüllt. Bei jedem Versuch wurden in regelmäßigen Abständen die Viskositäten gemessen und die Werte $\log \eta_{lös} / \eta_{Wasser} = \eta_{rel}$ (Logarithmus der relativen Viskosität, s. Tabellen) gegen die Zeit aufgetragen. Aus den Kurven läßt sich h als Neigung zur x-Achse ermitteln, und man kann $\log h$ gegen c auftragen. Die einzelnen Punkte liegen auf einer Geraden. Die beobachteten und die berechneten Werte, wie sie in den Tabellen wiedergegeben sind, zeigen gute Übereinstimmung.

*) Übersetzt von K. Jäckel, Marburg/Lahn.

**) Z. Zt. CMP Degree College, Allahabad.

Vanadiumpentoxydsol

Von Prandtl und Hess (4) und Rideal (5) wurde erstmalig kolloides Vanadiumpentoxyd hergestellt. Seine Doppelbrechungseigenschaften und die Koagulationsverhältnisse beobachteten Freundlich und Mitarbeiter (6), Reiners (7) und de Kruyt (8), und die Fähigkeit, ein Gel zu bilden, stellten erstmalig Wiegner, Magasanik und Gessner (9) fest. Letztere fanden auch die enge Analogie zu den Fibrinsolen.

Man stellt Vanadiumpentoxyd durch sorgfältiges Mischen von Ammoniumvanadanat mit einigen Tropfen konzentrierter Salzsäure im Mörser her. Dann wäscht man den roten Niederschlag durch mehrfaches Dekantieren aus. Ist die Säure genügend gereinigt, führt weiteres Waschen zum kolloiden Zustand. Ein auf diese Weise bereitetes Sol läßt man einige Tage dialysieren. Das Sol ist elektrisch negativ und geliert durch Zusatz verschiedener Mengen Kaliumchlorid und Bariumchlorid. Es ergaben sich klare, durchsichtige Gele, von denen einige sehr stabil waren, während andere der Synärese unterlagen.

Die Konzentration des Sols betrug 2,86 g Vanadiumpentoxyd/l. Zu je 10 ccm des Sols wurden verschiedene Mengen von n/50-Kaliumchloridlösung gegeben und das Gesamtvolumen immer auf 20 ccm gehalten. Die Werte von log η_{rel} bei 35° C finden sich in Tabelle 1.

Tabelle 1

Zeit in Minuten	Werte von log η_{rel} Konzentration von N/50-KCl in ccm 3,2	3,3	3,4	3,5	3,6
5	0,0761	0,0785	0,0802	0,0829	0,0908
10	0,0826	0,0860	0,0923	0,0956	0,1052
15	0,0896	0,0945	0,1042	0,1110	0,1263
20	0,0925	0,1020	0,1181	0,1260	0,1522
25	0,1000	0,1100	0,1290	0,1398	0,1760
30	0,1060	0,1179	0,1382	0,1607	0,2132
35	0,1118	0,1264	0,1544	0,1769	0,2715
40	0,1180	0,1342	0,1642	0,2009	0,3468
45	0,1244	0,1430	0,1768	0,2233	—
50	0,1289	0,1508	0,1934	0,2518	—
55	0,1360	0,1632	0,2091	—	—
60	0,1415	0,1710	0,2258	—	—
h (graph.)	0,4687	0,6346	0,9376	1,215	1,677

Die Konstanten p und A werden aus den ersten und letzten Werten von c und log h ermittelt und dann für die anderen Konzentrationen verifiziert. (Beobachtete und berechnete Werte von log h: s. Tabelle 2.)

Tabelle 2 $p = 1{,}3843$ $A = 4{,}7587$

Konzentration von N = 50 KCl	h	log h (beobachtet)	log h (berechnet)
3,2 ccm	0,4687	−0,3291	−0,3291
3,3 ccm	0,6346	−0,1975	−0,1907
3,4 ccm	0,9376	−0,0280	−0,0523
3,5 ccm	1,2150	0,0848	0,0868
3,6 ccm	1,6770	0,2246	0,2246

Chromhydroxydsol

Reinitzer (10) beobachtete, daß beim Kochen eines Chromsalzes im alkalischen Natriumhydroxyd- oder Ammoniumhydroxyd-Milieu mit Natriumacetat ein Gel entsteht. Bunce und Finch (11) haben auch Chromhydroxyd-Gele auf ähnliche Weise hergestellt. Sie verwendeten Ammonium- statt Natriumhydroxyd. Nagel (12) und Weiser (13) haben diese Gele ebenfalls unter verschiedensten Bedingungen, wie z. B. Konzentrationsvariation der verschiedenen Reaktionsteilnehmer, hergestellt.

Prakash und Dhar (14) untersuchten die Bildungsbedingungen eines Chromhydroxydgels. Sie fanden als beste Darstellungsweise des Gels die Zugabe einer ausreichenden Menge 3,54 n-Natriumacetatlösung zu 0,5 m Chromoxydlösung in Gegenwart von 2,0 n Ammoniumsulfat.

Man läßt die Mischung eine Stunde stehen und gibt dann noch etwas Ammoniumhydroxyd zu. (Geschieht diese Zugabe zu früh, folgt eine plötzliche Ausfällung, ohne daß ein Gel entsteht.) Die klare Mischung opalesziert und bildet bei günstigem Mischungsverhältnis ein Gel. Die Zeit bis zum Erstarren des Gels hängt von der relativen Konzentration der Komponenten ab. Es zeigt sich, daß eine gewisse, sehr kleine Mindestmenge Natriumacetat für eine gegebene Menge Chromchlorid notwendig ist. Ähnlich führt die Zugabe größerer Mengen Ammoniumsulfats immer zu Gelen mit schwächerem Gefüge bei längerer Entstehungszeit. Die Ammoniakmenge ist also von wesentlichem Einfluß für die richtige Bildung des Gels, und es muß stets eine gewisse Menge Ammoniak zugefügt werden, ehe sich überhaupt das Gel bilden kann.

Für unsere Versuche wurde das Chromhydroxyd-Sol nach dieser letzteren Methode dargestellt. Die Konzentrationen der einzelnen Komponenten waren folgende:

Chromchlorid ($CrCl_3 \cdot 6\,H_2O$)	0,5 m
Ammoniumhydroxyd	5,0 n
Natriumacetat	3,0 n
Kaliumsulfat	1,0 n

8,0 ccm der Chromchloridlösung und 8,0 ccm der Natriumacetatlösung wurden konstant temperiert (35,0° C) gemischt. Das während der folgenden 90 Minuten ausgefallene Chromhydroxyd wurde peptisiert, so daß schließlich eine klare violette Lösung entstand. Während dieser Zeit wurden die erforderlichen Mengen von Ammoniumhydroxyd, Kaliumsulfat und Wasser gleichzeitig temperiert und nach Verlauf von 90 Minuten mit der ersten Lösung gemischt. Von diesem Gemisch pipettierte man 20 ccm in das Viskosimeter und bestimmte die Viskositäten in regelmäßigen Zeitabständen. Nachstehende Mischungen wurden untersucht:

Chromchlorid ..... 8,0 ccm
Natriumacetat ..... 8,0 ccm
Ammoniumhydroxyd . 4,0 ccm

Mit entsprechenden Mengen Kaliumsulfatlösung und Wasser wurde auf 25 ccm aufgefüllt und davon 20 ccm zur Untersuchung entnommen.

Tabelle 3

Werte von log η_{rel}

Zeit in Minuten	Konzentration von n-Kaliumsulfatlösung 0,5 ccm	1,0 ccm	1,5 ccm	2,0 ccm
10	0,1150	0,1234	0,1296	0,1462
20	0,1304	0,1518	0,1860	0,2560
30	0,1460	0,1830	0,2435	0,3635
40	0,1638	0,2143	0,3006	0,4825
50	0,1774	0,2406	0,3546	0,6218
60	0,1960	0,2714	0,4168	0,7586
70	0,2076	0,3015	0,4835	—
80	0,2256	0,3287	0,5521	—
90	0,2418	0,3608	0,6510	—
100	0,2564	0,4025	—	—
110	0,2785	0,4512	—	—
120	0,3092	0,5206	—	—
h (graph)	0,3166	0,5896	1,120	2,140

Die Konstanten p und A wurden wieder aus dem ersten und letzten Wert ermittelt und für die anderen Konzentrationen verifiziert. Tabelle 4 enthält die Ergebnisse.

Tabelle 4 $p = 0{,}5532$ $A = 0{,}7760$

Konzentration von n-K_2SO_4	h	log h (beobachtet)	log h (berechnet)
0,5 ccm	0,3166	—0,4994	—0,4994
1,0 ccm	0,5896	—0,2294	—0,2228
1,5 ccm	1,1200	0,0494	0,0538
2,0 ccm	2.1400	0,3304	0,3304

Eisensilikatsol

Das positiv geladene Eisensilikatsol stellt man durch Reaktion von Eisenchlorid- mit Natriumsilikatlösung her, indem unter ständigem Rühren Natriumsilikatlösung zur Eisenchloridlösung gegeben wird. Der in der Mischung gebildete Eisensilikatniederschlag wird von Wasserstoffionen bis zu dem Punkte peptisiert, wo eine weitere Zugabe von Natriumsilikat zur Ausfällung des Silikates führt. Deshalb muß man die Silikatzugabe vor Erreichen dieses Punktes stoppen. Das Sol wird zur Reinigung dialysiert. Man beobachtet, daß es durch die Dialyse sowie bei Alterung viskoser wird, ohne daß ein weiterer Elektrolyt zugegeben wird.

Die Konzentration des Sols betrug 9,98 g Eisensilikat/l. Zu je 10 ccm Sol wurden verschiedene Mengen einer n/50-Kaliumsulfatlösung gegeben und die Proben auf je 20 ccm aufgefüllt. Nun wurde in Abständen von 10 Minuten die Viskosität gemessen. Tabelle 5 gibt die Werte von log η_{rel} bei 35° C wieder.

log h wurde wiederum wie oben bestimmt und für die verschiedenen Konzentrationen verifiziert (Tabelle 6).

Tabelle 5

Werte von η_{rel}

Konzentration in Minuten	Konzentration von n/50-Kaliumsulfat 1,0 ccm	1,2 ccm	1,4 ccm	1,6 ccm
10	0,1402	0,1685	0,2015	0,3328
20	0,1612	0,2100	0.2958	0,5785
30	0,1793	0,2512	0,4056	0,8516
40	0,1964	0,2935	0,5413	1,1890
50	0,2157	0,3403	0,7254	—
60	0,2408	0,3826	0,9018	—
70	0,2516	0,4206	1,1528	—
80	0,2692	0,4714	—	—
90	0,2845	0,5230	—	—
100	0,3125	0,5728	—	—
110	0,3304	0,6342	—	—
120	0,3485	0,7157	—	—
h (graph)	0,1899	0,4147	1,068	2,400

Tabelle 6 $p = 1{,}836$ $A = 2{,}5575$

Konzentrat. v. n/50-K_2SO_4	h	log h (beobachtet)	log h (berechnet)
1,0 ccm	0,1899	—0,7215	—0,7215
1,2 ccm	0,4147	—0,3823	—0,3543
1,4 ccm	0,0680	0,0284	0,0131
1,6 ccm	2,4000	0,3802	0,3802

Zinnboratsol

Die Gele von Eisen-, Zinn-, Zirkon- und Cer-Borat wurden erstmalig von Prakash und Dhar (15) hergestellt.

Zu 1,5-m-Zinnchloridlösung wurde eine gesättigte Boraxlösung gegeben. Die einen Überschuß an Zinnchlorid enthaltende Lösung wurde 32 Stunden dialysiert. Man erhielt ein klares, durchsichtiges Sol mit 56,72 g Zinndioxyd im Liter, das ebenfalls durchsichtige Gele mit schwacher Opaleszenz ergab, wenn die Koagulation durch Zugabe von Kaliumchlorid oder Kaliumsulfat ausgelöst wurde.

Das Sol wurde von selbst dauernd viskoser und gab ohne jeden Zusatz von Elektrolyten nach einigen Tagen ein Gel. Je 10 ccm des Sols wurden verschiedene Mengen n/200-Kaliumsulfatlösung zugesetzt und das Gesamtvolumen der Proben mit Wasser auf 20 ccm erhöht. Die Viskositätsmessungen erfolgten in Abständen von 5 Minuten. Die Werte von log η_{rel} für 35° C gibt Tabelle 7.

Tabelle 7

Werte von η_{rel}

Zeit in Minuten	Konzentration von n/200-K_2SO_4 1,5 ccm	2,0 ccm	2,5 ccm
5	0,1235	0,2014	0,3132
10	0,1538	0,2865	0,4972
15	0,1925	0,3634	0,6215
20	0,2209	0,4409	0,7607
25	0,2577	0,5034	0,9246
30	0,2826	0,5803	1,1216
35	0,3147	0,6478	—
40	0,3472	0,7204	—
45	0,3764	0,9840	—
50	0,4038	—	—
55	0,4432	—	—
60	0,4742	—	—
h (graph)	0,6406	1,147	3,177

Tabelle 8 enthält die berechneten p- und A-Werte.

Tabelle 8 $p = 0{,}6954$ $A = -1{,}2365$

Konzentrat. v. n/200-K_2SO_4	h	$\log h$ (beobachtet)	$\log h$ (berechnet)
1,5 ccm	0,6406	−0,1934	−0,1934
2,0 ccm	1,147	0,1513	0,1543
2,5 ccm	3,177	0,5020	0,5020

Diskussion

Der exponentielle Verlauf der Kinetik des Gelierungsvorganges ist für niedrigere Konzentrationen ausgeprägter als für hohe. Der Grund hierzu liegt darin, daß mit Erhöhung der Konzentration des koagulierenden Elektrolyten die Geschwindigkeit der Ladungsneutralisation der kolloiden Partikel sehr rasch zunimmt und so bald der Zustand der Strukturviskosität erreicht wird. Auf diesen Zustand ist das Exponentialgesetz nicht mehr anwendbar. Zur Untersuchung der Sol-Gel-Transformation haben wir Sole von solcher Reinheit verwendet, daß nach Zugabe von Elektrolyten die Gelierung innerhalb genügend großer Zeiten erfolgte. Weiter haben wir die Konzentrationen der Elektrolyte so gewählt, daß die Gelierung nicht zu schnell eintrat und gut durch die Änderung der Viskosität zu verfolgen war. Wenn sich ein Gel in hinreichend langer Zeit bildet, dann tritt stets der exponentielle Verlauf des Anstieges der Viskosität auf. Andernfalls findet eine Überlagerung des exponentiellen Verlaufs mit der abrupten Strukturbildung statt. Prakash und Dhar (loc. cit.) beobachteten, daß die Viskositätsmessungen während der Gelierung drei Stadien durchlaufen:

1. Im ersten Stadium findet nur eine sehr geringe Viskositätsänderung mit der Zeit statt. In diesem Zeitraum geht die echte Elektrolytlösung in den kolloiden Zustand über. Hier ändert sich die Viskosität kaum. Diese Periode ist besonders bezeichnend für solche Gele, die durch metathetische Reaktionen (metathetical reactions) erhalten werden.

2. Im zweiten Stadium hat die Mischung den kolloiden Zustand erreicht. Die Viskosität steigt streng exponentiell an wegen der allmählichen Ladungsneutralisation und der steigenden Hydratation.

3. Am Ende des zweiten Stadiums ändert sich die Viskosität sehr stark. Die Kurve zeigt ein abruptes Ansteigen. In dieser Periode bildet sich die spezifische Struktur des Gels aus.

Dialysierte Sole wie Chromarsenat, Eisenphosphat usw. zeigten den beschriebenen ersten Zustand nicht, weil unsere Beobachtungen nach der Dialyse begannen, und weil die Zugabe geringer Spuren Elektrolyt von Anfang an zu einer gewissen Verminderung der Ladung und einem entsprechenden Ansteigen der Hydratation führt. Im Falle der Chromhydroxyd-Gelbildung haben wir den ersten Zustand nicht untersucht, weil er hier nicht interessierte. Wir bestimmten die Viskosität lediglich in dem Bereich, in dem sie sich zeitlich exponentiell ändert. Es wurde versucht, festzustellen, wie die Entwicklung dieses Typs von Oberflächenhydratation bei der Gelierung in Abhängigkeit von der Elektrolytkonzentration vor sich geht, und ob eine einfache Beziehung zwischen der Konzentration des Elektrolyten und der Geschwindigkeit der Viskositätszunahme besteht.

Die hierbei gefundenen Ergebnisse entsprechen immer der Beziehung $\eta_t = \eta_o \cdot e^{ht}$. Der Wert von h, als charakteristische Konstante für die Oberflächenhydratation, wurde für ein bestimmtes Sol bei allen möglichen Konzentrationen eines Elektrolyten ermittelt. Die Werte h_c für die verschiedenen Konzentrationen c variieren gemäß der Gleichung $h_c = h_o \cdot e^{pc}$; h_o ist hierbei der Wert, den man für die Konzentration null des koagulierenden Elektrolyten erhält, d. h. im Falle, daß das Sol sich selbst überlassen bleibt und die Viskosität allein durch Alterung verändert wird. h_o stellt also eine charakteristische Konstante für ein Sol unter gleichen Bedingungen dar. p ist eine weitere Konstante des betreffenden Sols. Alle Ergebnisse stützen erneut die Beziehung $\eta_t = \eta_o \cdot e^{ht}$ der Verfasser, die die Werte von h in angegebener Weise mit der Konzentration des koagulierenden Elektrolyten in Beziehung bringen, falls es sich um Oberflächenhydratation handelt.

Literatur

1) Prakash und Dhar, Proc. Indian Acad. Sci. **11**, 318 (1940).
2) Prakash und Dhar, Kolloid-Z. **60**, 184 (1932).
3) Prakash und Saxena, Kolloid-Z. **121**, 147 (1951).
4) Prandtl und Hess, Z. Anorg. Chem. **82**, 103 [(1913).
5) Rideal, Chem. Zentr. **1**, 1738 (1914).
6) Freundlich und Mitarbeiter, Koll. Chem. Beih. **7**, 172 (1915).
7) Reinders, Proc. K. Akad. Wetensch., Amsterdam, **19**, 189 (1916).
8) de Kruyt, ibid. **18**, 1625 (1916). [(1922).
9) Wiegner und Mitarbeiter, Kolloid-Z. **30**, 145
10) Reinitzer, Monatsch. **3**, 249 (1883); Chem. News **48**, 114 (1883).
11) Bunge und Finch, J. Phys. Chem. **17**, 769
12) Nagel, ibid. **19**, 331 (1914). [(1913).
13) Weiser, Colloid symp. monograph., Wisconsin, **1**, 46 (1923).
14) Prakash und Dhar, J. Indian Chem. Soc. **7**, 591 (1930).
15) Prakash und Dhar, ibid. **6**, 587 (1928).

Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Allahabad, Allahabad (Indien)

Adsorption von Farbstoffen an hydratisiertes Aluminiumoxyd. Untersuchungen über seinen amphoteren Charakter*)

Von Swarup Narain Tewari

(Eingegangen am 19. Mai 1952)

Es ist bekannt, daß verschiedene Elektrolyte, Nicht-Elektrolyte und Farbstofflösungen von den festen Oberflächen zahlreicher Hydroxyde adsorbiert werden, ebenso, daß Farbstoffe bei der Adsorption an hydratisierte Oxyde Farblacke bilden. Die Alizarin-Lacke, die zum Nachweis des Aluminiums verwendet wurden, waren speziell in dieser Hinsicht Gegenstand ausführlicher Untersuchungen. Carrol und Thomas (1) untersuchten spektroskopisch die Veränderungen an Farbstoffen in kolloiden Hydroxydlösungen. Ihre Ergebnisse an Farbstoffen, die das Beersche Gesetz befolgen, zeigen, daß einzelne, an Hydroxyde gebundene Farbionen andere spektrale Adsorptionskurven liefern als das freie Ion. Koganovsky (2) untersuchte die Adsorptionsisothermen substantiver Farbstoffe und Huminsäuren an Eisen- und Aluminiumhydroxyden. Die Adsorptionsisothermen hochdisperser kolloider Lösungen von Kongorot, Wasserblau und Indigokarmin (anionische Farbstoffe), von Neutralrot (einem kationischen Farbstoff) und von Huminsäure zeigten einen anomalen, stufenförmigen Verlauf und wiesen in einigen Fällen ein scharfes Minimum auf. Über die Beziehungen, die zwischen der Adsorption von Farbstoffen an hydratisierte Oxyde und ihrer, durch den Herstellungsprozeß bedingten, Struktur bestehen, ist trotz alledem bisher wenig gearbeitet worden. Daher werde ich hier über meine Arbeiten berichten.

In früheren Veröffentlichungen aus diesem Laboratorium habe ich auf den amphoteren Charakter hydratisierter Oxyde, wie z. B. des zweiwertigen Kupfers (3) und Nickels (4, 5), des dreiwertigen Eisens (6), Chroms (7), Aluminiums (8) und des vierwertigen Zinns (9) hingewiesen. Die Untersuchungen haben überzeugend bewiesen, daß der Charakter der Hydroxyde von der Herstellungsweise abhängt, und daß man Proben amphoterer Oxyde, die verschiedene saure und basische Eigenschaften besitzen, erhalten kann.

*) Übersetzt von Dipl.-Chem. Otto Broens-Marburg.

Bei den meisten Arbeiten über hydratisierte Oxyde wurde mit kolloiden Lösungen gearbeitet. Ich habe hier feste Niederschläge zu Adsorptionsstudien verwandt und versucht, hieraus über Eigenschaften und Struktur gefällter Hydroxyde etwas auszusagen.

Experimentelles

Durch Zugabe verschiedener Mengen einer Standard-Natronlauge zu einem festen Volumen Aluminiumchloridlösung wurden folgende drei Proben A, B und C von Aluminiumhydroxyd hergestellt:

Probe A ..... 10% Alkaliüberschuß,
Probe B ..... äquivalente Menge,
Probe C ..... 10% Alkalidefizit.

Die Hydroxydproben wurden 1 Stunde in einem Thermostaten auf 30° C gehalten und anschließend so lange ausgewaschen, bis sie frei von Aluminium- und Hydroxyl-Ionen und dem größten Teil der Chlorionen waren. Der Niederschlag wurde dann zu einer gleichmäßigen Suspension aufgeschüttelt und auf 250 ccm verdünnt. In jeder der drei Suspensionen wurde der Aluminiumgehalt bestimmt und dann das Volumen derartig korrigiert, daß der Aluminiumgehalt in allen drei Suspensionen der gleiche war.

Um die Adsorption von Farbstoffen an die Hydroxyde zu untersuchen, wurden 0,1%ige Lösungen folgender Farbstoffe hergestellt:

1. Methylenblau (basisch),
2. Orange II (sauer).

In mehreren 100 ccm-Meßkolben wurden zu 10 ccm der Suspension, die 0,0444 g Al_2O_3 enthielt, wechselnde Mengen Farbstofflösungen zugesetzt und bis zur Marke aufgefüllt. Der p_H-Wert des Mediums wurde durch Natriumacetat-Essigsäurepuffer ($p_H = 7{,}2$) konstant gehalten. Das heterogene System blieb über Nacht sich selbst überlassen. Die Proben A′, B′ und C′ der hydratisierten Oxyde wurden statt bei 30° C bei 60° C hergestellt, eine Stunde stehen gelassen und, wie oben beschrieben, gewaschen.

Der Farbstoffgehalt in der obenstehenden Flüssigkeit wurde im Duboscq-Kolorimeter bestimmt. Zum Vergleich wurden Blindproben gemacht, die die Intensität der gefärbten Farbstofflösungen maßen. Ferner wurde der Einfluß der Alterung auf die Adsorption der Farbstoffe an Hydroxyde gemessen.

Die folgenden Tabellen geben den Adsorptionswert basischer und saurer Farbstoffe an Aluminiumhydroxydproben wieder, die unter verschiedenen Bedingungen hergestellt wurden.

In allen Fällen läßt sich die Adsorption durch eine Adsorptionsisotherme nach Freundlich darstellen. Ferner ist aus

Tabelle 1

Adsorption des Methylen-Blaus an Aluminiumhydroxyd
Al_2O_3-Gehalt im Adsorbens: 0,0444 g/10 ml der Suspension — Temperatur: 30° C

	Probe	Anfangskonzentration	Adsorption in mg 24 Std.	5 Tage	10 Tage	20 Tage
bei 30° C gefällt	A	0,01250	0,00151	0,00130	0,00111	0,00092
		0,01550	0,00178	0,00153	0,00134	0,00112
		0,01850	0,00202	0,00181	0,00162	0,00140
		0,02150	0,00225	0,00202	0,00179	0,00154
	B	0,01250	0,00125	0,00103	0,00091	0,00082
		0,01550	0,00144	0,00126	0,00112	0,00100
		0,01850	0,00163	0,00147	0,00135	0,00116
		0,02150	0,00185	0,00166	0,00149	0,00130
	C	0,01250	0,00088	0,00080	0,00074	0,00070
		0,01550	0,00107	0,00098	0,00091	0,00085
		0,01850	0,00125	0,00112	0,00103	0,00095
		0,02150	0,00140	0,00132	0,00120	0,00109
bei 60° C gefällt	A′	0,01250	0,00128	0,00109	0,00106	0,00102
		0,01550	0,00150	0,00132	0,00129	0,00125
		0,01850	0,00177	0,00150	0,00154	0,00149
		0,02050	0,00197	0,00174	0,00169	0,00164
	B′	0,01250	0,00101	0,00098	0,00089	0,00080
		0,01550	0,00124	0,00121	0,00109	0,00100
		0,01850	0,00144	0,00140	0,00131	0,00112
		0,02150	0,00162	0,00157	0,00144	0,00124
	C′	0,01250	0,00082	0,00072	0,00068	0,00064
		0,01550	0,00099	0,00089	0,00084	0,00080
		0,01850	0,00113	0,00100	0,00093	0,00089
		0,02150	0,00132	0,00116	0,00108	0,00103

Tabelle 2

Adsorption des Orange II an Aluminiumhydroxyd
Al_2O_3-Gehalt im Adsorbens: 0,0444 g/10 ml Suspension
Temperatur: 30° C

	Probe	Anfangskonzentration	Adsorption in mg 24 Std.	5 Tage	10 Tage	20 Tage
bei 30° C gefällt	A	0,01250	0,00163	0,00140	0,00131	0,00125
		0,01550	0,00189	0,00165	0,00154	0,00146
		0,01850	0,00208	0,00183	0,00170	0,00160
		0,02150	0,00229	0,00202	0,00185	0,00172
	B	0,01250	0,00201	0,00187	0,00176	0,00170
		0,01550	0,00220	0,00205	0,00196	0,00188
		0,01850	0,00240	0,00214	0,00202	0,00195
		0,02150	0,00264	0,00248	0,00234	0,00225
	C	0,01250	0,00218	0,00201	0,00195	0,00189
		0,01550	0,00239	0,00219	0,00209	0,00202
		0,01850	0,00262	0,00240	0,00228	0,00218
		0,02150	0,00285	0,00261	0,00245	0,00232
bei 60° C gefällt	A′	0,01250	0,00135	0,00130	0,00126	0,00123
		0,01550	0,00159	0,00152	0,00147	0,00144
		0,01850	0,00176	0,00166	0,00160	0,00155
		0,02150	0,00193	0,00180	0,00173	0,00168
	B′	0,01250	0,00182	0,00171	0,00161	0,00155
		0,01550	0,00199	0,00190	0,00180	0,00173
		0,01850	0,00207	0,00194	0,00186	0,00180
		0,02150	0,00239	0,00226	0,00216	0,00208
	C′	0,01250	0,00198	0,00190	0,00185	0,00182
		0,01550	0,00215	0,00206	0,00199	0,00195
		0,01850	0,00235	0,00225	0,00217	0,00212
		0,02150	0,00255	0,00240	0,00231	0,00225

obigen Tabellen zu ersehen, daß die Adsorption der basischen wie der sauren Farbstoffe mit zunehmendem Alter der Proben und ebenso bei den bei höherer Temperatur hergestellten Proben abnimmt.

Es ist bekannt (10), daß die chemische Aktivität hydratisierter Oxyde und die Adsorptionsfähigkeit mit dem Alter abnimmt. Derartige Beobachtungen wurden von Recoura (11) am Chromhydroxyd gemacht. Über das Altern, Erwärmen und die Fällung in Anwesenheit eines Hydroxylionenüberschusses habe ich ausführliche Untersuchungen angestellt. Ich war in der Lage, endgültig festzustellen, daß die dabei resultierenden beträchtlichen Änderungen in den physikalischen und chemischen Eigenschaften nicht allein der Teilchengröße, sondern einer Änderung der chemischen Eigenschaften des Hydroxyds zuzuschreiben sind. Die hier berichteten Beobachtungen stützen die Behauptung, daß der Alterungs- und Erwärmungseinfluß insofern identisch sind, als sie die Adsorptionsfähigkeit sowohl basischer als auch saurer Farbstoffe vermindern.

Die folgenden Tabellen geben eine Zusammenfassung der Adsorptionswerte basischer und saurer Farbstoffe an Proben hydratisierten Aluminiumoxyds wieder, die unter verschiedenen Bedingungen hergestellt wurden.

Tabelle 3

Farbstoffadsorption an Hydroxydproben
Al_2O_3-Gehalt im Adsorbens: 4,44 g/l — Temperatur: 30° C — Alterungsdauer: 24 Stunden

Farbstoff	Anfangskonz. an Farbstoff in mg	Adsorption in mg A	B	C
1. Methylenblau	0,01250	0,00151	0,00125	0,00088
2. Orange II	0,01250	0,00163	0,00201	0,00218

Tabelle 4

Farbstoffadsorption an Hydroxydproben
Al_2O_3-Gehalt im Adsorbens: 4,44 g/l — Temperatur: 30° C — Alterungsdauer: 24 Stunden

Farbstoff	Anfangskonz. des Farbstoffs in mg	Adsorption in mg A′	B′	C′
1. Methylenblau	0,01250	0,00128	0,00101	0,00082
2. Orange II	0,01250	0,00135	0,00182	0,00198

Tabelle 3 lehrt, daß die Adsorption des Methylenblaus (basischer Farbstoff) von Probe A nach C abnimmt; umgekehrt nimmt bei dem sauren Farbstoff die Adsorption von A nach C zu. Der Konzentrationseinfluß kennzeichnet den Adsorptionsanstieg beider Farbstoffe derart, daß er die Größenordnung der Adsorption für die verschiedenen Proben gleich hält.

Ein Vergleich der Proben A, B, C und A′, B′, C′ in Tabelle 2 zeigt, daß bei höherer Temperatur gefällte Hydroxydproben gegenüber den bei niedrigerer Temperatur gefällten eine Abnahme der Adsorption zeigen. Altern vermindert die Adsorptionsfähigkeit der Hydroxyde für saure wie für basische Farbstoffe. Fällt man Proben bei niedriger Temperatur, so nimmt die Adsorption, wie ich schon in einer früheren Arbeit (12) gezeigt habe, beim Altern deutlich ab, während bei Proben, die man bei höherer Temperatur fällte, die Änderung der Adsorptionsfähigkeit nicht so ausgeprägt ist.

Vergleicht man ferner die Adsorptionsfähigkeit von Proben, die man mit Alkaliüberschuß bzw. Defizit erhielt, so sieht man, daß die basischen Farbstoffe durch erstere Proben stärker adsorbiert werden als durch letztere, während das Umgekehrte für die sauren Farbstoffe gilt. Die hier erhaltenen Ergebnisse werden durch die Tatsache erklärt, daß die durch Zugabe überschüssigen Alkalis erhaltenen Hydroxyde einen saureren Charakter besitzen als die mit einem Alkalidefizit erhaltenen. Wie in unserem Labor beim Chromoxyd (13) gezeigt wurde, scheinen die Kationen und Anionen, die das Aluminiumhydroxyd stets begleiten, ebenfalls einen bedeutenden Einfluß auf die Adsorptionsfähigkeit für basische oder saure Farbstoffe zu besitzen. Diese Ionen stammen aus dem Herstellungsprozeß, der Reaktion von Aluminiumchlorid mit Natronlauge. Der amphotere Charakter des hydratisierten Aluminiumoxyds ist gut bekannt, und gewöhnlich werden folgende Gleichungen zur Erklärung angeführt:

$$Al(OH)_3 \rightleftharpoons Al^{+++} + 3\,OH' \qquad [1]$$

$$Al(OH)_3 \rightleftharpoons H_2AlO'_3 + H^+ \qquad [2]$$

Dagegen haben Dey und Gosh (14), um das Verhalten amphoterer Aluminiumhydroxyde, die keine ausgesprochen sauren Eigenschaften zeigen, zu erklären, andere Gleichungen angegeben. Ich habe (15) den obigen Zeilen gemäß gezeigt, daß die Dissoziation des $Al(OH)_3$ folgendermaßen verläuft:

$$Al(OH)_3 \rightleftharpoons Al(OH)_2^+ + OH' \qquad [3]$$

$$2\,Al(OH)^+_2 \rightleftharpoons Al_2O_3 + 2\,H^+ + H_2O \qquad [4]$$

$$H^+ + OH' \rightleftharpoons H_2O \qquad [5]$$

Es ist allerdings zu beachten, daß diese Reaktionen nur auf der aktiven Oberfläche der hydratisierten Oxyde stattfinden. Gleichung [3] trägt dem basischen, Gleichung [4] dem sauren Charakter der Hydroxyde Rechnung. In Gl. [5] drückt sich die gegenseitige Neutralisation des Protons und des Hydroxylions unter Freiwerden von Wasser und der Bildung eines inerten Typs Al_2O_3 aus.

Ich kann den Standpunkt früherer Forscher nicht teilen und verneine, daß Gl. [2] die saure Eigenschaft eines Hydroxyds erklärt, denn es ist unwahrscheinlich, daß der sehr schwache saure Charakter des amphoteren Oxyds die Abspaltung eines Protons vom hydratisierten Oxyd selbst erlaubt. Andererseits kann man sich angesichts der positiven Ladung des aktiven Zwischenprodukts die Abspaltung eines Protons von einem positiv geladenen $Al(OH)_2^+$-Rest leichter vorstellen.

Während der Fällung mit einem Defizit an Alkali (7) wurde beobachtet, daß ein beträchtlicher Teil des Chloranions von dem Hydroxyd festgehalten wird. Das ist durchaus wahrscheinlich; denn der positiv geladene $Al(OH)_2$-Rest wird immer das Bestreben haben, die Ladung durch Assoziation eines negativen Ions, wie z. B. Chlor, abzusättigen. Ferner beobachtet man, wenn man die Alkalimenge erhöht, daß eine beträchtliche Menge Natrium festgehalten wird. Dies ist möglicherweise auf eine Anregung der sauren Eigenschaften des Hydroxyds nach Gl. [4] zurückzuführen. Dey und Gosh (16) haben zur Adsorption an Hydroxyden gefunden, daß das p_H des Mediums die Ionenadsorption betont so beeinflußt, daß Anionen vorzugsweise in alkalischem Medium, Kationen hauptsächlich in saurem Medium adsorbiert werden. Ich habe in neueren Veröffentlichungen (17, 18) diese Tatsache an Aluminium- und Chromhydroxydproben weiter bestätigt. Diese Beobachtungen sind durchaus einleuchtend, da in Gegenwart von H^+-Ionen Gl. [3] immer vorherrschen wird, wogegen bei leicht alkalischem Medium Gl. [4] wirksam wird. Deshalb kann unter Umständen ein basischer Farbstoff in etwas größeren Men-

gen an Hydroxydproben adsorbiert werden, die mit einem Defizit an Alkali gefällt wurden, obwohl dieses Hydroxyd den stärkeren basischen Charakter besitzt. Eine ähnliche Erklärung kann für die sauren Farbstoffe angegeben werden, bei denen die mit Alkalidefizit erhaltenen Proben eine geringere Adsorptionsfähigkeit gegenüber den mit Alkaliüberschuß erhaltenen besitzen.

Zusammenfassung

Die Adsorptionseigenschaften von basischen und sauren Farbstoffen an verschiedenen Proben hydratisierter Oxyde wurden untersucht und die Ergebnisse unter dem Gesichtspunkt der amphoteren Natur der Oxyde diskutiert.

Es ließ sich folgern, daß saure Farbstoffe bevorzugt an Proben von vorwiegend basischem Charakter adsorbiert werden; dagegen muß das Oxyd sauren Charakter besitzen, um größere Mengen basischen Farbstoffs zu adsorbieren.

Zur Erklärung des amphoteren Charakters der Oxyde wurde ein passender Mechanismus entwickelt und festgestellt, daß die sauren und basischen Eigenschaften durch die Herstellungsmethode der hydratisierten Oxyde bestimmt sind.

Es ergab sich, daß Erwärmung und Alterung die Oxyde chemisch inaktiver machten.

Die hier berichteten Beobachtungen am hydratisierten Aluminiumoxyd stimmen mit den Untersuchungen an anderen hydratisierten Oxyden überein und unterstützen die Ansicht des Verfassers über amphotere Hydroxyde.

Literatur

1) Carroll und Thomas, J. Chim. Phys. **17**, 1336 (1949).
2) Koganovsky, Colloid. J.V.S.S.E. **2**, 237 (1949).
3) Dey und Gosh, J. Ind. Chem. Soc. **24**, 181 (1947).
4) Shaw und Gosh, ibid. **27**, 679 (1950); **28**, 185 (1951).
5) Shaw, Dey und Gosh, Proc. Nat. Acad. Sci., India, **19 A**, 71 (1950).
6) Dey und Gosh, J. Ind. Chem. Soc. **27**, 66 (1950).
7) Tewari und Gosh, Proc. Nat. Acad. Sci., India, **19 A**, 167 (1950).
8) Tewari und Gosh, Kolloid-Z. **124**, 69 (1951).
9) Dey und Gosh, Proc. Nat. Acad. Sci., India, **19 A**, 158 (1950).
10) Tewari und Gosh, Proc. Nat. Acad. Sci., India, **20 A**, 42 (1951).
11) Recoura, Ann. Chim. Phys. (6), **10**, 60 (1887).
12) Tewari und Gosh, Kolloid-Z. **127**, 27 (1952).
13) Tewari und Gosh, Kolloid-Z. **124**, 31 (1951).
14) Dey und Gosh, Proc. Ind. Sci. Cong. Abstract **3** (1951).
15) Tewari, S. N., „Doctoral Thesis", 1952, January.
16) Dey und Gosh, Proc. Nat. Acad. Sci., India, **15 A**, 143 (1946).
17) Tewari und Gosh, J. Amer. Chem. Soc. (im Druck).
18) Tewari und Gosh, Z. phys. Chem. (im Druck).

Aus dem Soil Science Department, Faculty of Agriculture, Fouad University, Giza, Aegypten

Die Elektrolyt-Koagulation des Graphitoxyds

Von H. Hamdi

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 21. April 1952)

1. *Herstellung*

Das Graphitoxyd wurde durch Oxydation von Graphit, wie er in der Galvanoplastik verwendet wird, hergestellt (1).

Die Oxydation des Graphits wurde durch konzentrierte H_2SO_4, konzentrierte HNO_3 und $KClO_3$ unter Kühlung erzielt. Nach beendeter Oxydation wurde die erhaltene Suspension langsam mit Wasser vermischt, und durch Dekantierung wurden die Hauptmengen Salz und Säuren entfernt, anschließend die so vorgereinigte Graphitoxydsuspension im Schnelldialysator nach Brinzinger weiterbehandelt. Die gereinigte Suspension blieb dann einige Tage stehen. Die Hauptmenge Graphit sedimentierte, und die überstehende Flüssigkeit enthielt die fein dispersen Anteile. Diese Suspension wurde für die Koagulationsversuche benützt. Sie enthielt 0,4 g/l entsprechend 4 mg pro Reagenzglas. Das p_H der Suspension betrug 3,75.

Die Elektrolytkonzentration wurde variiert und die Koagulationszeit ermittelt. Unter Koagulationszeit verstehen wir dabei die Zeit (in Minuten), die vom Moment des Zusammengebens des Sols mit der Elektrolytlösung bis zum Erscheinen des körnchenförmigen Aggregates verstreicht.

2. *Methodik und Ergebnisse*

Die Messung gestaltete sich wie folgt:

Zwei Reihen Reagenzgläser von gleichem Durchmesser wurden in Holzgestellen hintereinander aufgestellt. In die vordere Reihe wurden je 10 ccm Sol hineinpipettiert, in die hintere wurden die zur Koagulation verwendeten Lösungen bereitgestellt, die mit doppelt destilliertem H_2O auf 10 ccm Gesamtvolumen gebracht wurden.

Das Graphitoxydsol wurde in das Reagenzglas mit den zugehörigen Elektrolytlösungen zusammengegeben. Um eine innige Durchmischung zu erreichen, wurde stets eine Minute lang der Inhalt von einem Reagenzglas in das andere gegossen.

Die Suspension von Graphitoxyd wurde jeweils mit steigenden Mengen Elektrolyten versetzt. Die zu einer bestimmten Elektrolytkonzentration gehörige Koagulationszeit wird notiert. Der Koagulationseintritt läßt sich beim Graphitoxyd außerordentlich scharf erkennen; sobald das Sol koaguliert, entstehen grobe dunkle Flocken. Das Sol wird in Reagenzgläser zu je 10 ccm abpipettiert. Zu diesen 10 ccm Sol werden steigende Mengen Chloride der Alkalien und Erdalkalien bzw. Hexol und Phosphate zugesetzt. Das Gesamtvolumen der koagulierenden Systeme beträgt stets 20 ccm.

Die Ergebnisse sind in den folgenden Tabellen 1 bis 6 zusammengestellt*):

Tabelle 1

Koagulationsversuche mit Alkalichloriden

Koagulator-Konzentration in MAq/20 ccm	H-Ion	Li-Ion	NaCl	KCl	RbCl	CsCl
	Koagulationszeit in Minuten					
1,50	sofort	14′	6′	1′	sofort	sofort
1,30	„	21′	8′	2′	„	„
1,10	„	28′	11′	3′	„	„
0,90	„	36′	19′	4′	„	„
0,70	„	47′	25′	5′	„	„
0,50	„	122′	52′	6′	1′	„
0,42	„	—	125′	12′	2′	„
0,30	1′	—	—	45′	5′	„
0,275	1′	—	—	110′	8′	1′
0,200	5′	—	—	—	65′	4′
0,180	6′	—	—	—	130′	5′
0,100	82′	—	—	—	—	31′
0,095	140′	—	—	—	—	90′
0,085	—	—	—	—	—	sehr groß

Tabelle 2

Koagulationsversuche mit Erdalkalichloriden

Koagulator-Konzentration MAq/20 ccm	Mg-Ion	Ca-Ion	Sr-Ion	Ba-Ion	Cu-Ion
	Koagulationszeit in Minuten				
0,0900	2′	sofort	sofort	sofort	sofort
0,0800	6′	„	„	„	„
0,0750	10′	„	„	„	„
0,0700	15′	1′	„	„	„
0,0650	22′	2′	„	„	„
0,0600	34′	4′	„	„	„
0,0550	47′	7′	„	„	„
0,0500	60′	10′	„	„	„
0,0450	70′	14′	1′	„	„
0,0400	80′	20′	2′	„	„
0,0300	101′	33′	7′	1′	„
0,0200	121′	101′	52′	10′	8′
0,0100	—	—	—	80′	20′
0,0090	—	—	—	99′	45′
0,0080	—	—	—	105′	92′
0,0070	—	—	—	—	119′

Tabelle 3

Koagulationsversuche mit den substituierten Ammonium-Ionen

Koagulator-Konzentration in MAq/20 ccm	NH_4-Ion	$(CH_3)NH_2$ $(CH_3)NH_3$	$(CH_3)_4N$-Ion $(CH_3)_3NH$		
	Koagulationszeit in Minuten				
0,6000	sofort	sofort	sofort	sofort	sofort
0,5500	„	„	„	„	„
0,5000	4′	2′	—	—	—
0,4500	9′	5′	—	—	—
0,4000	15′	9′	—	—	—
0,3500	25′	13′	1′	—	—
0,3000	41′	20′	3′	—	—
0,2500	80′	45′	13′	—	—
0,2000	—	95′	36′	1′	—
0,1000	—	—	131′	10′	2′
0,0900	—	—	—	122′	3′
0,0800	—	—	—	—	6′
0,0700	—	—	—	—	20′
0,0600	—	—	—	—	57′
0,0500	—	—	—	—	90′
0,0400	—	—	—	—	126′

*) Die Koagulationswerte sind in Milliäquivalenten je 20 ccm koagulierendes System angegeben.

Tabelle 4

Koagulationsversuche mit Al^{+++}, Fe^{+++} bzw. Hexol

Koagulator-Konzentration in MAq/20 ccm Sol	$AlCl_3$	$FeCl_3$	Hexol NO_3
0,02	2′	sofort	sofort
0,01	7′	—	—
0,009	8′	1′	—
0,008	10′	1′	—
0,005	18′	2′	—
0,003	20′	2′	—
0,002	40′	4′	—
0,001	lang	lang	—
0,0009	„	„	—
0,0007	„	„	—
0,0004	„	„	—
0,00035	„	„	—
0,00030	„	„	1′
0,00028	„	„	2′
0,00025	„	„	10′
0,00020	„	„	14′
0,000175	„	„	25′
0,000160	„	„	28′
0,000150			35′
0,000125	—	—	50′
0,000100	—	—	71′
0,000085	—	—	84′
0,000075	—	—	lang

Tabelle 5

Koagulationsversuche mit Phosphat-Ionen

Koagulator-Konzentration in MAq/20 ccm	NaCl	NaH_2PO_4	Na_3PO_4
9,000	sofort	sofort	1′
7,000	„	„	15′
5,000	„	„	42′
3,000	„	„	91′
2,000	4′	„	114′
1,500	6′	10′	—
1,100	11′	14′	—
0,9000	19′	22′	—
0,7000	25′	40′	—
0,6000	35′	72′	—
0,5000	52′	122′	—
0,3500	129′	—	—
0,2500	133′	—	—

Tabelle 6

Koagulatorkonzentration für die Koagulationszeiten 60′ und 90′ (graphisch interpoliert)

Koagulator und dessen kritische Koagulatorkonzentr.	60′ Milli-Äqu.	90′ Milli-Äqu.
LiCl	0,600	0,570
NaCl	0,470	0,410
KCl	0,290	0,250
NH_4Cl	0,270	0,240
CH_3NH_2Cl	0,220	0,200
$(CH_3)_2NH_2Cl$	0,175	0,155
$(CH_3)_3NHCl$	0,095	0,093
$(CH_3)_4NCl$	0,059	0,050
RbCl	0,210	0,199
CsCl	0,096	0,094
HCl	0,100	0,100
$MgCl_2$	0,050	0,0351
$CaCl_2$	0,025	0,021

Tabelle 6

Koagulator und dessen kritische Koagulatorkonzentr.	60′ Milli-Äqu.	90′ Milli-Äqu.
$SrCl_2$	0,0199	0,0175
$BaCl_2$	0,0125	0,0091
$CuCl_2$	0,085	0,0085
$AlCl_3$	0,012	0,0012
$FeCl_3$	0,001	0,001
NaH_2PO_4	0,600	0,560
Na_3PO_4	4,114	3,01
Hexol	0,000151	0,000091

Tabelle 7

Koagulationsversuche mit den Schwermetall-Ionen

Koagulations-Konzentration MAq/20 ccm	Ag-Ion	Tl-Ion	Mn-Ion	Cd-Ion	Co-Ion	Ni-Ion	Zn-Ion
	Koagulationszeit in Minuten*)						
0,200	sof.	sof.	sof.	sof.	sof.	sof.	sof.
0,100	13	10	„	„	„	„	„
0,095	19	14	„	„	„	„	„
0,090	25	17	„	„	„	„	„
0,085	30	20	„	„	„	„	„
0,080	35	26	„	„	„	„	„
0,075	43	32	„	„	„	„	„
0,070	50	39	4	„	„	„	„
0,065	60	42	4	1	1	„	„
0,060	70	60	5	2	2	„	„
0,050	100	85	6	3	3	„	„
0,040	145	130	7	4	5	„	„
0,030	—	—	15	10	11	6	2
0,020	—	—	28	21	22	12	6
0,015	—	—	36	30	31	19	13
0,010	—	—	90	46	53	32	30
0,0098	—	—	—	140	130	60	35
0,0095	—	—	—	—	—	170	140

Tabelle 8

Koagulations-Konzentration MAq/20 ccm	Sn-Ion	Pb-Ion	Cr-Ion	Th-Ion
	Koagulationszeit in Minuten			
0,0099	sofort	sofort	sofort	sofort
0,0080	„	„	„	„
0,0070	„	„	„	„
0,0060	„	2′	„	„
0,0050	„	4′	„	„
0,0040	„	6′	„	„
0,0030	„	9′	3′	„
0,0025	5′	10′	7′	„
0,0023	lang	12′	10′	„
0,0020	—	13′	60′	„
0,0015	—	15′	lang	„
0,0010	—	60′	—	„
0,00098	—	100′	—	„
0,00095	—	163′	—	„
0,00080	—	—	—	„
0,00070	—	—	—	„
0,00060	—	—	—	„
0,00055	—	—	—	10′
0,00054	—	—	—	60′
0,00052	—	—	—	140′
0,00050	—	—	—	—

Cr und Sn als Chlorid, Pb und Th als Nitrat.

*) Ag, Tl als Chlorid, Mn, Cd, Co, Ni, Zn als Nitrat.
*) Hamdi, loc. cit.

3. *Diskussion der Ergebnisse*

Die relativ großen Koagulatorkonzentrationen, die zur Flockung des Graphitoxydsols notwendig sind, deuten auf höhere Hydration der Graphitoxydteilchen. Die Hydrophilie dieser Teilchen geht auch aus der Wasserdampfadsorption**) hervor.

Versuche mit Salzsäure als Koagulator zeigen, daß das H-Ion stark fällend auf Graphitoxyd wirkt. Es steht in seiner koagulierenden Wirkung zwischen Rb^+ und Cs^+. Durch das H-Ion im Dispersionsmittel wird die an und für sich geringe Dissoziation des Graphitoxyds noch mehr vermindert. Schon durch relativ kleine Salzsäurezugabe sinkt also das Teilchenpotential unter den kritischen Wert.

Die Hofmeisterschen lyotropen Reihen, d. h. die koagulierende Wirkung, nimmt in den verschiedenen Gruppen des periodischen Systems mit dem Atomgewicht zu, ausgeprägter bei den Alkali- als bei den Erdalkali-Ionen.

Die Schulze-Hardy-Wertigkeitsregel tritt deutlich hervor, d. h. der Koagulationseffekt steigt in der Reihe Na^+, Mg^{++}, Al^{+++}, Th^{++++} zum sechswertigen Kobaltkomplex (Hexol) $Co(OH)_6Co\,en_{2,3}\,(NO_3)_6$; das sechswertige Ion flockt das Graphitoxydsol schon bei sehr viel geringerer Koagulatorkonzentration.

Um den Einfluß des Ionenradius zu studieren, eignen sich sehr gut die methylierten Ammoniumchloride. Die verschiedenen substituierten Ammonium-Ionen unterscheiden sich wenig in ihrem Dissoziationsgrad und ihrem Hydrationsvermögen.

Die Tabelle 3 zeigt, daß die Koagulationskraft von Ammoniumchlorid über Mono-, Di-, Tri- zum Tetramethylammoniumchlorid stark ansteigt.

Bei alkalischen Graphitoxydsolen müssen höhere Konzentrationen von HCl und Säurensalzen, wie z. B. $AlCl_3$, als beim Graphitoxydsol angewendet werden, da diese Elektrolyte zunächst zur Neutralisation des Alkali-Ions verbraucht werden. Aus den Kurven ist ersichtlich, daß die Koagulationskraft mit dem Ionenradius bei gleicher Wertigkeit ansteigt. So beobachten wir z. B. eine Zunahme der koagulierenden Wirkung innerhalb einer zusammengehörigen Gruppe z. B. von

$$Cr \rightarrow Mn,$$

von $Fe \rightarrow Ni$

und von $Ag \rightarrow Tl \rightarrow Pb$.

**) Hamdi, H., nicht veröffentlichte Arbeit.

4. *Die Aktivitätskoeffizienten*

Die Hückelschen Aktivitätskoeffizienten (2) der koagulierenden Ionen wurden für die angewandten Konzentrationen nach folgenden Formeln berechnet:

$$-\log f_{+} = 0{,}5 \cdot Z^2 \cdot \sqrt{\frac{\mu}{n}} \qquad [1]$$

und

$$-\log f_{+} = \frac{0{,}505 \cdot Z_{+}^2 \cdot \sqrt{\frac{\mu}{n}}}{1 + 0{,}232 \cdot 10^8 \cdot R \cdot \sqrt{\frac{\mu}{n}}}; \qquad [2]$$

hierbei gilt: f_{+} = Aktivitätskoeffizient der Ionen,
Z = Wertigkeit von Kationen oder Anionen
μ = Ionenstärke = $^1/_2 (m_{+} \cdot Z_{+}^2 + m_{-} \cdot Z_{-}^2)$
m = molare Konzentration der Ionen
n = Zahl der Kationen oder Anionen in Molekül
R = Ionenradius in cm

Tabelle 9

Die Koagulation von elektrodialysierter Graphitoxydsuspension mit Elektrolyten. Werte für Koagulationseintritt nach 60 Minuten. Aus Koagulationskurven extrapoliert

Ion	Koagulations-Konzentration in Molaritäten	Aktivitätskoeffizienten der Koagulationskonzentrationen	
		fa	fa′
Li	0,0300	0,822	0,860
Na	0,0235	0,835	0,878
K	0,0145	0,870	0,904
NH_4	0,0135	0,875	0,907
H	0,0050	0,914	0,922
CH_3NH_3	0,011	0,886	0,899
$(CH_3)_2NH_2$	0,0087	0,898	—
$(CH_3)_3NH$	0,0047	0,924	—
$(CH_3)_4N$	0,0029	0,940	—
Rb	0,0105	0,889	0,917
Cs	0,0045	0,922	0,941
Mg	0,00125	0,754	0,779
Ca	0,00063	0,818	0,829
Sr	0,000475	0,839	0,851
Ba	0,000313	0,869	0,870
Cu	0,000213	0,890	0,899
Al	0,000020	0,892	0,895
Fe	0,000016	0,903	0,912
Hexol	0,00000126	0,807	0,811

fa = Aktivitätskoeffizienten ohne Berücksichtigung des Radius nach Formel [1].
fa′ = Aktivitätskoeffizienten mit dem wahren Radius nach Formel [1′].

Die Aktivitätskoeffizienten liegen zwischen 1,00 und 0. Sie haben die Werte 0 für idealkonzentrierte und die Werte 1,00 für idealverdünnte Elektrolytlösung. Nach Wo. Ostwald (3) werden schwach solvatisierte Sole, wie z. B. Arsentrisulfid, durch Neutralsalze bei gleichem Aktivitätskoeffizienten des dominierenden Ions im Dispersionsmittel geflockt.

Für unsere Untersuchungen an Graphitoxyd und NH_4-Graphitoxyd gilt diese Regel nicht genau*). Berechnet wurde stets der Aktivitätskoeffizient der Elektrolytlösung, die das Kolloid innerhalb von 60 Minuten koaguliert. Trägt man diesen Aktivitätskoeffizienten als Ordinate und die dazugehörigen Konzentrationen der Elektrolyten auf die Abszisse, so erhalten wir keine Parallele zur Konzentrationsachse, wie es nach Wo. Ostwald der Fall sein müßte. Obwohl alle Werte der Aktivitätskoeffizienten sehr nahe beieinander liegen, zeigt sich:

a) ein Ansteigen der Werte f von Li^+ nach Cs^+ um 0,100 bzw. von Mg^{++} nach Ba^{++} um 0,115;
b) bei den Erdalkalimetallen bedarf es zur Koagulation eines etwas geringeren Aktivitätskoeffizienten als bei den meisten 1- und 3-wertigen Kationen. Speziell das Mg^{++}-Ion zeigt einen sehr kleinen Aktivitätskoeffizienten, d. h. die Koagulationskraft des Mg^{++}-Ions ist schwächer als die der übrigen Erdalkalien.

Auch in anderen Fällen nimmt das Mg^{++} eine Sonderstellung ein, so z. B. bei der Podsolierung subalpiner Böden nach H. Pallmann (4) und bei Humus (Zadmard) (5).

5. *Die Lyotropenzahlen*

Es wurde auch die Beziehung zwischen der koagulierenden Wirkung der Ionen auf Graphitoxyd mit den lyotropen Zahlen von Büchner verglichen. Dazu wurden die Flockungswerte für 40, 60 und 90 Minuten (in M-Äqu. der Elektrolyten) als Funktionen der lyotropen Zahlen dargestellt.

Aus den Kurven (Abb. 1 und 2) geht hervor, daß die Beziehung für Graphitoxyd linear ist, ebenso wie es Büchner und seine Mitarbeiter an verschiedenen kolloiden Systemen, wie Goldsol, Ton usw. gefunden haben.

Nach Büchner (6) kann man für die Kationen eine analoge Reihe wie für die Anionen als Maßstab für ihre lyotrope Wirkung aufstellen. Man kann die verschiedensten physikalisch-chemischen Eigenschaften von Elektrolytlösungen, sowie ihre Wirkungen auf kolloide Systeme mit den lyotropen Zahlen in Beziehung bringen. Nach den Untersuchungen verschiedener Forscher erhält man dabei häufig lineare Abhängigkeiten.

*) Hamdi, H., unveröffentlichte Arbeit.

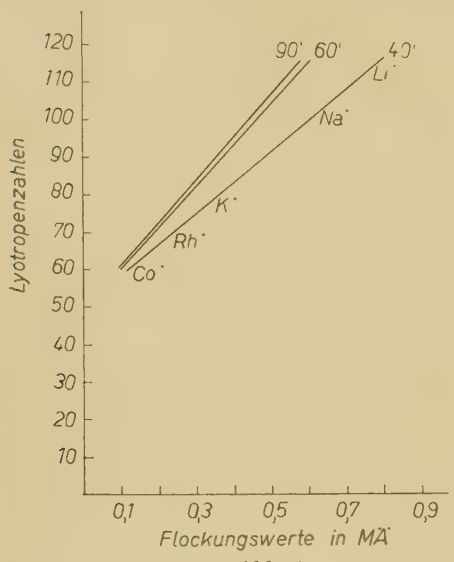

Abb. 1

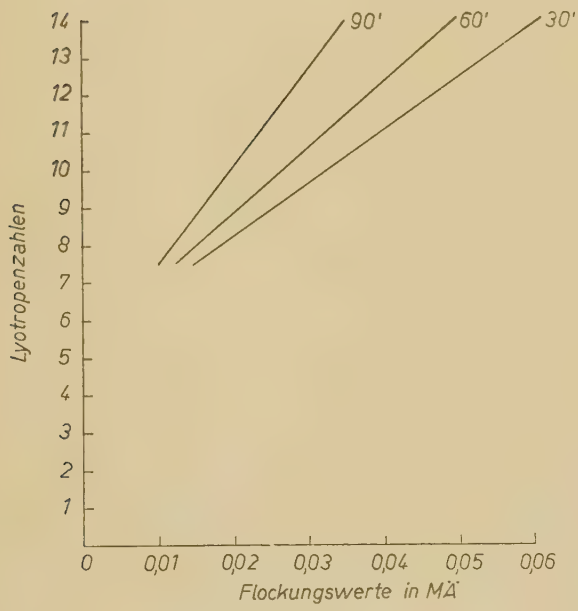

Abb. 2

Bekanntlich hat Hofmeister entdeckt, daß man die Salze nach ihrer koagulierenden Wirkung in einer bestimmten Reihenfolge anordnen kann. Büchner (7) ging von Dispergierungs- und Koagulationsversuchen an Agar- und Gelatinesolen aus. Danach erhält jedes Ion eine Relativzahl, die sogenannte lyotrope Zahl „T" für Kationen, die das betreffende Ion für die untersuchte Eigenschaft genügend charakterisieren soll.

Diese lyotropen Zahlen „T" hängen auf einfache Weise von den Hydratationswärmen der Ionen ab.

Eine mathematische Betrachtung zeigt, daß man für jedes Kation zu charakteristischen Zahlen „T" gelangen kann, wenn man für zwei Kationen willkürliche Zahlen wählt. Die lyotrope Skala nach Büchner (8) für die einwertigen Kationen ist folgende:

Li	Na	K	Rb	Cs
115	100	75	69,5	60

und für die zweiwertigen Ionen:

Mg	Ca	Sr	Ba
14	10	9	7,5

Tabelle 10

Die lyotropen Zahlen für die einwertigen Kationen bei der Koagulation des Graphitoxydsols

Ion	Flockungswerte in MAq			lyotrope Zahl
	40′	60′	90′	
Li	0,80	0,60	0,570	115,00
Na	0,57	0,47	0,41	100,00
K	0,31	0,29	0,25	87,00
Rb	0,215	0,21	0,199	69,50
Cs	0,11	0,096	0,094	60,00

Tabelle 11

Die lyotropen Zahlen für die zweiwertigen Kationen bei der Koagulation des Graphitoxydsols

Ion	Flockungswerte in MAq			lyotrope Zahl
	30′	60′	90′	
Mg	0,062	0,05	0,0351	14,00
Ca	0,032	0,0255	0,021	10,00
Sr	0,022	0,0199	0,017	9,00
Ba	0,0148	0,0125	0,0091	7,50

Zusammenfassung

Das Graphitoxyd ist durch Oxydation aus Galvanoplastik-Graphit hergestellt.

Für die Elektrolytkoagulation wurde ein Sol mit folgenden Daten verwendet:

Graphitoxydsol-Gehalt im Liter Sol = 0,40 g,

p_H-Wert des Sols = 3,75.

Die Koagulationswerte der verschiedenen Kationen, angewendet als Chloride, wurden aus der makroskopisch sichtbaren Flockung erhalten.

Als vergleichbares Maß der Werte für die verschiedenen dargebotenen Kationen wurden die Milliäquivalente bzw. die Molaritäten angegeben, die das Graphitoxydsol in 60 bzw. 90 Minuten zu flocken vermögen.

Die Hofmeisterschen Ionenreihen und die Schulze-Hardy-Wertigkeitsregel erscheinen ausgeprägt.

Die Beziehung zwischen den lyotropen Zahlen und den Flockungswerten in Milliäquivalenten für die verschiedenen Zeiten 40′, 60′, 90′ erweist sich als linear.

Literatur

1) Hamdi, H., Kolloid-Beih. **54**, 554 (1943).
2) Hückel, Erg. d. ex. Naturw. **3** (1928).
3) Ostwald, Wo., Kolloid-Z. **73**, 301 (1935).
4) Pallmann, H., Hasler und Schmutziger, Z. Pfl. Dung u. Bodenkunde **9/10**, 94 (1938).
5) Zadmard, H., Kolloid-Beih. **49**, 316 (1939).
6) Büchner, Die lyotropen Zahlen und Ioneneigenschaften, Proceeding **34**, No. 4, 563 (1932).
7) Büchner, Quantitative Beziehungen in den lyotropen Reihen, Recueil des Travaux chimiques des Pays-Bas **53**, 288 (1934).
8) Büchner, Quantitative Beziehungen in den lyotropen Reihen, Kolloid-Z. **75**, Heft 1, 1 (1936).

Aus der Biologischen Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft, Institut f. angew. Chemie, Hann.-Münden

Zur Methode der Differenzierung makromolekularer Stoffe durch anodisch-polarographische Aufnahme in halogenwasserstoffhaltigen Lösungen

Von W. Kanngiesser

Mit 11 Abbildungen

(Eingegangen am 6. Mai 1952)

Die Beeinflussung polarographischer Strom-Spannungs-Diagramme durch niedermolekulare organische Verbindungen bei reduktiver Elektrolyse wurde u. a. 1943 durch G. Proske (6) zusammenfassend behandelt. Verbindungen, die reduzierbare Gruppen enthalten (z. B. Aldehyde, Ketone, Nitrokörper, ungesättigte Verbindungen usw.) besitzen definierte Depolarisationsspannungen und zeigen entsprechende Stromspannungskurven. Die Form der Kurven ist von der Art und Lage der Substituenten abhängig.

Wir versuchten auf diese Weise zum Zwecke der Diagnose auch eine Differenzierung von Protein-Fraktionen aus gesunden und viruskranken Kartoffelknollen zu erreichen. Die gefundenen Unterschiede im Kurvenbild waren jedoch sehr gering und traten auch innerhalb gesunder oder kranker Reihen auf. Die kathodische Aufnahme derartiger Proteine oder anderer hochmolekularer Inhaltsstoffe der Kartoffel hat außerdem den Nachteil, daß die anwesenden Kationen den Verlauf der polarographischen Kurve mitbestimmen. Da z. B. Eisen oft schwer abzutrennen ist, wird man auf diese Weise keine spezifischen Kurven der gewählten Stoffe bekommen. Bei der Aufnahme einiger „reiner" Proteine in dest. Wasser tritt zwar bei höherer Spannung (4,6 Volt) eine schwache Stufe auf, die jedoch keine Differenzierung erlaubt und die infolge der bei diesen hohen Spannungen gern auftretenden Störungen schwer reproduzierbar ist.

Nimmt man dieselben Stoffe nach Umpolung und entsprechender Veränderung der Empfindlichkeit des Polarographen anodisch auf, so ergeben sie in dest. Wasser einen geradlinigen Kurvenverlauf (s. Abb. 2). Es sind hier nur Störungen durch verunreinigende Anionen zu erwarten, deren Zahl jedoch gering ist, und die außerdem in den meisten Fällen durch erschöpfende Dialyse leicht entfernt werden können.

Nun ist die Abschwächung der bei der analytischen kathodischen Polarographie von Kationen störenden Maxima durch Zusätze von Gelatine, Tylose u. a. bekannt. Es lag daher nahe, auch die Beeinflussung anodischer Stufen, z. B. der Stufen der einwertigen Säuren HCl, HBr und HJ durch hochmolekulare Zusätze zu untersuchen. Die dabei etwa auftretenden charakteristischen Veränderungen müßten vollkommen stoffspezifisch sein, da anwesende Kationen nicht stören können. Es zeigte sich, daß unter diesen Bedingungen entweder neue Stufen auftreten oder die primären Säurestufen abgeschwächt werden oder verschwinden. Die neuen Stufen können tiefer oder höher als die primären Säurestufen liegen. Sie sind je nach zugesetztem Stoff und seiner Konzentration verschieden. Der Polymerisationsgrad des zugesetzten Stoffes scheint dabei in den meisten Fällen von entscheidender Bedeutung zu sein, denn der einzelne Baustein des untersuchten Makromoleküls bewirkt in entsprechender Konzentration im allgemeinen keinerlei Veränderungen der Säurestufen.

Da die Effekte in Jodwasserstoff bzw. einem Gemisch von Kaliumjodid und Schwefelsäure zumeist am deutlichsten waren, wurde als Leerlösung vorwiegend dieses Medium gewählt. Eine große Anzahl Aufnahmen der verschiedensten Stoffe läßt bisher folgende Gesetzmäßigkeiten und damit Ansatzpunkte zur Deutung der Effekte erkennen.

1. *Der Einfluß der Molekülgröße*

Eiweißbausteine wie Glykokoll und die meisten Aminosäuren bewirken keinerlei Veränderung der HJ-Grundkurve, während z. B. ein Tetrapeptid aus Glykokoll (s. Abb. 8) eine deutliche Abschwächung der 2. Säurestufe zeigt. Gallussäure, Glukuronsäure und Glukose zeigen im Gegensatz zu ihren zusammengesetzten Körpern Tannin, Pektin, Tylose oder Stärke (Stärke

in HCl) oder anderen Polysacchariden keine Wirkung. Ausnahmen bilden z. B. Stärke in HJ, Hefemannan und einige Fermente, die in HJ ebenfalls keine Veränderung der Kurve zeigen.

2. *Der Einfluß der Molekülform*

Die Intensität der Veränderung der HJ-Grundkurve scheint in einigen Fällen auch von der Gestalt der Makromoleküle abzuhängen. So z. B. gibt ein Salepmannan im Gegensatz zu einem stark verzweigten Hefemannan einen starken Effekt (s. Abb. 6), Nucleinsäuren können noch bis zu Konzentrationen von 0,003% aufgenommen werden, während Fermente, wie z. B. Papain, Pepsin und Trypsin in Konzentrationen von 0,4% keinerlei Veränderung der HJ-Grundkurve erkennen lassen. Es scheint, daß langgestreckte Moleküle einen stärkeren Effekt besitzen. Auch der starke Einfluß von Gelatine im Gegensatz zu den Serumproteinen Albumin, Globulin und Fibrinogen kann vielleicht in diesem Sinne gedeutet werden.

3. *Der Einfluß der SH-Gruppe*

Bei einem Vergleich der einzelnen Aminosäuren zeigte es sich, daß Cystein bis in hohe Verdünnungen (0,015%) zusätzliche Stufen ergibt, während Cystin keinerlei Veränderung zeigt. Auch die Wirkung von Methionin ist relativ gering, die Art der Kurvenveränderung erinnert eher an Leucin und Lysin usw. Wie weit die in Proteinen vorhandenen SH-Gruppen die Ursache der Proteinstufen bilden, wäre zu untersuchen. Es scheinen jedoch in vielen Fällen andere einwertige, ionisierbare negative Gruppen wirksam zu sein, da auch Verbindungen, die keinen Schwefel enthalten, wirksam sind.

4. *Die Verstärkung der ersten HJ-Stufe durch hochmolekulare Säuren*

Während niedermolekulare Säuren oder saure Stoffe in den in Betracht kommenden Konzentrationen so gut wie keine Wirkung besitzen (Gallussäure, Glukuronsäure, Brenzkatechin usw.), scheinen die in großen Molekülen vorhandenen sauren Gruppen nur die erste HJ-Stufe unverändert zu lassen oder sie zu vertiefen, wie am Beispiel Tannin, Nucleinsäure, Pektin usw. zu sehen ist (s. Abb. 7).

Aufnahmetechnik

Die Methode erfordert Erfahrung und z. T. die Beachtung einiger Kunstgriffe, deshalb sollen hier die einzelnen Arbeitsgänge genau beschrieben werden.

Die Aufnahmen wurden mit einem Polarographen der Fa. Leybold durchgeführt, dessen Empfindlichkeit durch einen Zusatzwiderstand auf 1/2700 gebracht war. In Fällen, in denen mit anderen Empfindlichkeiten gearbeitet wurde, ist dies besonders erwähnt. Statt des Zusatzwiderstandes kann man auch ein regelbares Eichgerät benutzen, mit dem die Empfindlichkeit so reguliert werden muß, daß bei einer Spannung von 2 Volt, also der Trommelstellung 10, bei einer angelegten Spannung von 4 Volt, der Galvanometerausschlag der Papierbreite entspricht. Die Tropfengeschwindigkeit der Kapillare in Leerlösung beträgt 56 Tropfen/Minute. Eine niedrigere Tropfgeschwindigkeit kann infolge von Abscheidungen an der Kapillare zu Störungen führen. Bei Identität der Leerlösungskurve kann die Tropfgeschwindigkeit variieren. Der Abstand des Galvanometers von der Trommel des Polarographen betrug 130 cm, der Abstand der Lampe 100 cm.

Die Qualität des verwendeten Quecksilbers ist von entscheidender Bedeutung für die Reproduzierbarkeit der Kurven. Verunreinigtes Quecksilber führt zu Veränderungen der Grundlösungskurven und damit zu völlig veränderten Kurvenbildern. Man benutzt zweckmäßig Quecksilber Merck p. a. oder ein anderes fabrikneues Quecksilber, das man vor Ingebrauchnahme oder mindestens jeden Tag durch Aufnahme einer Leerlösungskurve (3 ccm dest. Wasser + 1 ccm n/10 H_2SO_4 + 1 ccm n/12,5 KJ) prüft. Statt wäßriger HBr- und HJ-Lösungen verwendeten wir der besseren Haltbarkeit wegen stets frisch bereitete Mischungen der Kalisalze mit H_2SO_4 entsprechender Konzentration. Sie werden im folgenden als „HBr-“ und „HJ“-Leerlösungen bezeichnet. Bei kleineren Schwankungen der Höhe der HJ-Stufen bei unveränderter Kurvenform kann durch Veränderung der Tropfgeschwindigkeit durch Höherstellen des Niveaugefäßes Abhilfe geschaffen werden. Schnellere Tropfgeschwindigkeit bewirkt höhere Stufen, langsamere tiefere Stufen. Die charakteristische Form der aufzunehmenden Kurven wird hierdurch nicht verändert.

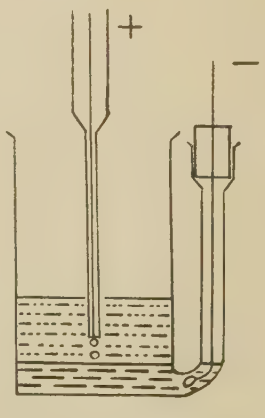

Abb. 1 Zur Apparatur

Vor Beginn der Aufnahme empfiehlt es sich, den Polarographen einige Male durchlaufen zu lassen und den Kurvenverlauf auf der Mattscheibe zu beobachten. Erst wenn Apparat, Galvanometer und Kapillare störungsfrei arbeiten, kann mit der Aufnahme begonnen werden. Man nimmt 2—3 Kurven übereinander auf, um evtl. auftretende Störungen zu eliminieren.

Wir verfuhren bei unbekannten Stoffen so, daß wir mit 0,4%iger Konzentration begannen. Eine Lösung von 20 mg des zu untersuchenden Stoffes in 3 ccm dest. Wasser werden mit 1 ccm n/10 H_2SO_4 + 1 ccm n/12,5 KJ versetzt und in das mit Hg versehene Elektrolysengefäß (s. Abb. 1) vom Volumen 12 ccm, das kein Diaphragma haben darf, eingefüllt. In den mit Hg gefüllten seitlichen Ansatz wird die Pt-Kathode eingeführt und die Regelmäßigkeit des Hg-Tropfens geprüft. Nach der Aufnahme wird durch weiteres Zufügen von 5 ccm Grundlösung (3 ccm dest. Wasser + 1 ccm n/10 H_2SO_4 + 1 ccm n/12,5 KJ) die Konzentration auf 0,2% gebracht, danach werden 5 ccm abpipettiert und abermals 5 ccm Grundlösung zugegeben. Bei unbekannten Körpern empfiehlt es sich, diesen Vorgang so lange zu wiederholen, bis die Leerlösungskurve erscheint.

Die aufnahmefertige Lösung sollte wegen ihrer Oxydierbarkeit durch Luftsauerstoff nicht zu lange offen stehen bleiben, doch besteht hierin wohl kaum eine größere Störungsquelle, da die Leerlösung erst nach vielen Stunden eine Blaufärbung mit Stärke ergibt. Auch kann man in manchen Fällen Aufnahmen mit bereits dissoziiertem gelb gefärbtem Jodwasserstoff machen, ohne Störungen zu bekommen. Die Lösungen für die Aufnahmen von Kautschuk in Tetrahydrofuran sind z. B. durch Zusatz von konz. wäßrigem Jodwasserstoff hergestellt worden. Schwankungen der Zimmertemperatur haben nur geringen Einfluß auf die Kurven. Erst Unterschiede über 5° verändern die Leerlösungskurven.

Die Reinigung der Kapillare ist bei Aufnahme von Proteinen von größter Bedeutung. Sie muß stets quantitativ erfolgen, da es sonst vorkommen kann, daß eine vollkommen veränderte Leerlösungskurve auftritt, die wie bei unreinem Quecksilber grundlegend veränderte Stufen der aufgenommenen Körper zur Folge hat. Es ist bei der Aufnahme von Proteinen nötig, die Kapillare nach jedem Lauf des Polarographen oder mindestens dann, wenn bei Spannungen über 1 Volt keine reproduzierbaren Kurven mehr zu erhalten sind und die Kurve einen sehr langsam ansteigenden schleichenden Verlauf hat, durch mehrmaliges Eintauchen in eine ammoniakalische Harnstoff- oder Formamidlösung zu reinigen. Aus diesem Grund werden auch die Aufnahmen in verdünnter Harnstofflösung oder in Formamid regelmäßiger, sie haben jedoch den Nachteil, nicht so deutliche Differenzierungen zu ergeben. Wasser und verd. Essigsäure sind günstiger. Prinzipiell kann natürlich jedes stromleitende Lösungsmittel verwendet werden, das den zu untersuchenden Stoff auflöst, und jeder Stoff, der beim Vermischen mit „HJ“ löslich bleibt und in saurem Medium beständig ist. Für Diagnoseversuche ist jedoch letzteres ohne Bedeutung, da dann die Zerfalls- oder Denaturierungsprodukte charakterisiert werden können. Die aufgenommenen Substanzen dürften wohl zumeist bei der Versuchstemperatur in n/50 Säure beständig sein.

Abb. 2 zeigt das Verschwinden der zwar differenten, jedoch nicht stoffspezifischen reduktiven Kurven von Serumglobulin und Pepsin. Die oxydativen Kurven bestehen, abgesehen von einem in allen Fällen ähnlichen, verstärkten Anstieg von 0 bis etwa 0,4—0,6 Volt, in einer Geraden. Die Kurven der folgenden Bilder sind stets oxydativ aufgenommen. Klemmenspannung 4 Volt, E = 1/2700.

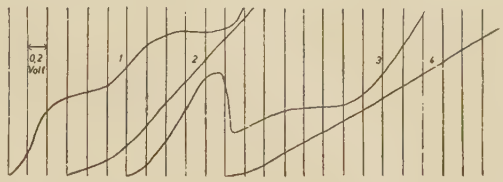

Abb. 2 Vergleich reduktiver und oxydativer Kurven
1) Serum-γ-Globulin (Behringwerke), reduktiv. E = 1/100
2) Serum-γ-Globulin (Behringwerke), oxydativ. E = 1/400
3) Pepsin, reduktiv. E = 1/200
4) Pepsin, oxydativ. E = 1/800

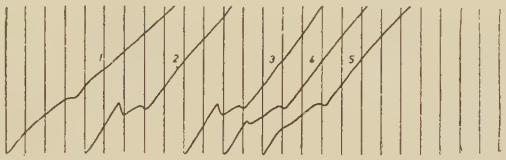

Abb. 3 Eiweiß in n/50 Salzsäure
1) n/50 Salzsäure (Leerlösung)
2) Serumalbumin in n/50 Salzsäure 0,5%ig
3—5) Gelatine in n/50 Salzsäure 0,5-, 0,25- und 0,125%ig

n/50 Salzsäure hat eine Stufe bei 0,6 Volt. Nach Zusatz von Eiweiß bildet sich eine zweite Stufe bei ~ 0,3 Volt aus, die in geringeren Konzentrationen als 0,2% Protein verschwindet. Albumin und Gelatine unterscheiden sich im Kurvenverlauf nicht. Auch andere Proteine (Kasein, Globin u. a.) geben nur geringfügige Abweichungen untereinander. Glykokoll zeigt die Leerlösungskurve, während ein Witte-Pepton eine geringe Abweichung ergibt.

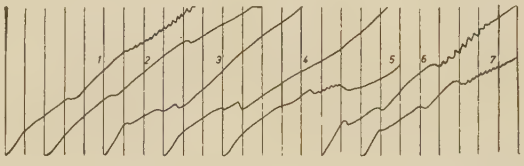

Abb. 4 Vergleich von Gelatine, Stärke und Tylose in n/50 Salzsäure
1—2) Stärke 0,25- und 0,125%ig
3—5) Tylose 0,25-, 0,125- und 0,0625%ig
6—7) Gemisch von Gelatine, Stärke und Tylose, je 0,25- und 0,125%ig

Gewöhnliche Kartoffelstärke wurde durch Erwärmen auf dem Wasserbad verkleistert, die 1%ige trübe Lösung klar zentrifugiert und nach Bestimmung der Trockensubstanz auf die gewünschte Konzentration gebracht. Tylose wurde nach Vorschrift in der Kälte quellen gelassen; es wurde auf analoge Weise eine klare Lösung hergestellt.

Es zeigte sich, daß Stärke in 0,5- und 0,25%iger Konzentration bei 1,2 Volt (6. Teilstrich) eine kleine Stufe bildet, die infolge der von dieser Spannung ab allgemein einsetzenden starken Unregelmäßigkeiten des Tropfens und des flacher werdenden Kurvenverlaufs gut erkennbar ist. Lösliche Stärke nach Zulkowsky sowie Dextrine geben keine Abweichung von der normalen HCl-Kurve.

Tylose bildet in 0,25%iger Konzentration 2 neue Stufen, eine vor und eine hinter der HCl-Stufe. Charakteristisch ist das Deutlicherwerden der Stufen bei höheren Potentialen und das Auftreten neuer Stufen be-

sonders in schwachen Konzentrationen. (Kurve 5:0,0625%ig).

Im Gemisch ist außer der Proteinstufe sowohl die für Stärke typische heftige Kurvenschwankung nach dem 6. Teilstrich sowie in den 0,125%igen Konzentrationen gleichzeitig die Tylosestufe zu sehen.

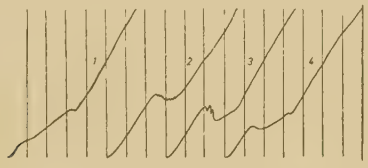

Abb. 5 Gelatine in n/50 H_2SO_4 + n/50 KBr

1) n/50 H_2SO_4 + n/50 KBr (Leerlösung)
2—4) Gelatine in Leerlösung in 0,5-, 0,25- und 0,125-prozentiger Konzentration.

Die „HBr"-Leerlösung zeigt außer einer angedeuteten Stufe bei 0,2 Volt ähnlichen Verlauf wie n/50 HCl. Der Kurvenverlauf bei Zusatz von Gelatine weicht in den 0,5- und 0,25%igen Konzentrationen von den HCl-Kurven ab (2 und 3), erscheint aber im übrigen ebenfalls ohne besondere Feinstruktur.

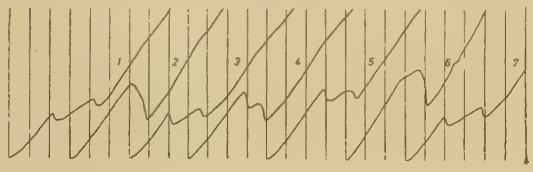

Abb. 6 Vergleich verschiedener Polysaccharide in 0,1%iger Konzentration bei Aufnahme in „HJ"-Leerlösung

1) n/50 H_2SO_4 + n/62,5 KJ („HJ"-Leerlösung)
2) Salepmannan
3) Hefemannan
4) Carubin (Galaktomannan)
5) Lupinengalaktan
6) Tylose
[7) Glukose]

Das Schwefelsäure-KJ-Gemisch zeigt 2 Stufen, die erste bei 0,4—0,5 Volt und die zweite bei 0,8—0,9 Volt, ihre Form und Lage ist von der Zusammensetzung und Konzentration der beiden Agenzien abhängig. In vielen Versuchen stellte sich diese Konzentration als die aufnahmetechnisch günstigste heraus, bei der im allgemeinen auch die stärksten Effekte auftreten.

Glukose, die zur Kontrolle als einer der Bausteine der Polysaccharide aufgenommen wurde, bewirkt praktisch keine Veränderung der Leerlösung. Die geringe Abweichung liegt innerhalb der Fehlergrenzen der Aufnahmen, Abweichungen von 0,1 Volt ($^1/_2$ Teilstrich) können vorkommen. Da auch höhere Konzentrationen von Glukose den Kurvenverlauf der Leerlösung ergeben, darf wohl die Nichtbeeinflussung der Leerlösungskurven durch Glukose trotz ihrer Oxydierbarkeit angenommen werden.

Als charakteristisch erweist sich bei dieser Stoffgruppe die meist unveränderte Lage der ersten HJ-Stufe sowie ihre Vertiefung. Nucleinsäuren bilden hierin eine Ausnahme, doch ist auch bei ihnen die Vertiefung der ersten Stufe noch bis in hohe Verdünnungen zu verfolgen. Der Baustein Glukuronsäure ist indifferent, während Gallussäure wohl infolge ihrer leichten Oxydierbarkeit eine geringe Veränderung bewirkt, die jedoch in schwächeren Konzentrationen gegenüber dem dann immer noch deutlichen Effekt von Tannin verschwindet.

Von den 21 aufgenommenen Aminosäuren geben Glykokoll, Alanin, Valin, Serin, Threonin, Cystin, Norleucin, Isoleucin, Asparaginsäure, Glutaminsäure, Phenylalanin, Tyrosin, Prolin und Oxyprolin keinerlei Veränderungen der Leerlösungskurven. Leucin, Lysin, Arginin, Histidin, Tryptophan, Cystein und Methionin gaben teilweise starke Veränderungen der Kurven. Die basischen Aminosäuren bilden eine typische Gruppe für sich. Leucin bewirkt im Gegensatz zu seinen beiden Isomeren einen Effekt, der den Hexonbasen ähnelt.

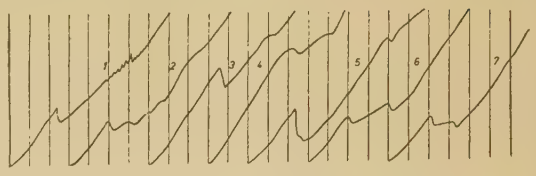

Abb. 7 Vergleich hochmolekularer Säuren in 0,4%iger Konzentration

1) Pektin (Uni A.G. Zürich)
2) Thrombocid (sulfoniertes Polysaccharid)
3) Ribonucleinsäure (Farbwerke Bayer)
4) Desoxyribonucleinsäure (Farbwerke Bayer)
5) Tannin (Merck)
6) Glukuronsäure (Merck)
7) Gallussäure

Hervorzuheben ist die auch in Abb. 9 zum Ausdruck kommende starke Wirkung geringer Mengen von Nucleinsäure im Gemisch mit anderen Stoffen sowie die zahlreichen Stufen, die im Falle des heparinwirksamen Thrombocid (sulfoniertes Polysaccharid) auftreten.

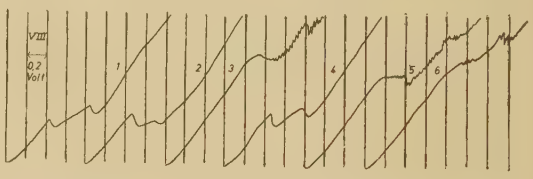

Abb. 8 Eiweißbruchstücke und Fermente

1) n/50 H_2SO_4 + n/62,5 KJ in 25%iger Harnstofflösung (Harnstoffleerlösung)
2) Glykokolltetrapeptid; 0,4%ig, in Harnstoffleerlösung
3) Brunnengräberpepton; 0,2%ig, in normaler Leerlösung
4) Pepsin, 0,2%ig (Trypsin ist fast identisch)
5) Verdauungsenzym Arbuz (Dr. Schwab GmbH.)
6) Ferment A 10 (Gemisch einer Proteinase und einer Amylase; Boehringer).

Das Tetrapeptid aus Glykokoll war in halbkonzentrierter wäßriger Harnstofflösung löslich. Es bewirkte eine Abschwächung der 2. HJ-Stufe, in der folgenden Verdünnung war es fast unwirksam. Glykokoll selbst hat keine Wirkung. Sowohl Witte- als auch Brunnengräberpepton verschoben beide HJ-Stufen weit nach positiveren Potentialen. Auffällig ist die vollkommene Wirkungslosigkeit von Pepsin und Trypsin im Gegensatz zu anderen Proteinen. Der starke Effekt der beiden Proteinasen (die Rohfermente wurden mit Wasser erschöpfend extrahiert, gegen dest. Wasser ausdialysiert und über NaOH im Vakuum zum Trocknen gebracht) dürfte wohl auf ihren Gehalt an Peptonen zurückzuführen sein, zumal der Kurvenverlauf diesen ähnelt. Die weitere Reinigung der beiden Fermente soll polarographisch verfolgt und charakterisiert werden.

Die Leerlösungskurve hat geringe Abweichungen von den vorherigen. Albumin und γ-Globulin sind in Essigsäure deutlicher verschieden voneinander als in Wasser (2). Der Zusatz von 0,6% Nucleinsäure (dem Nucleinsäuregehalt in Tabakmosaik- oder Kartoffel-X-

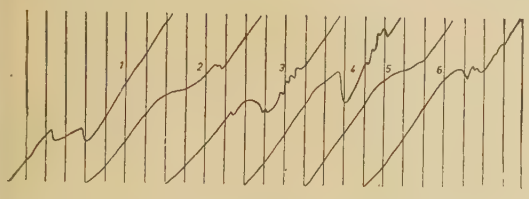

Abb. 9 Proteine ohne und mit Zusatz von Nucleinsäuren in verdünnter Essigsäure
Gesamtkonzentration jeweils 0,4%
1) n/50 H_2SO_4 + n/62,5 KJ in 20%iger Essigsäure (Leerlösung)
2) Serum-Album (Behringwerke).
3) Serum-γ-Globulin (Behringwerke)
4) Serum-γ-Globulin (Behringwerke) unter Zusatz von 0,6% Ribonucleinsäure (Merck)
5) Protein aus Kartoffelknollen (3)
6) Protein aus Kartoffelknollen unter Zusatz von 0,6% Ribonucleinsäure

Virus entsprechend) bewirkt sowohl bei γ-Globulin als auch bei einem aus Ackersegenknollen dargestellten Kartoffelprotein (3) u. a. eine Vertiefung der ersten Stufe. Es besteht also prinzipiell die Möglichkeit, Nucleinsäure z. B. in phytopathogenen Viren nachzuweisen. Ihre Darstellung im Nativzustand soll ihre anodisch-polarographische Charakterisierung und damit die Charakterisierung sonst nicht unterscheidbarer Viren ermöglichen.

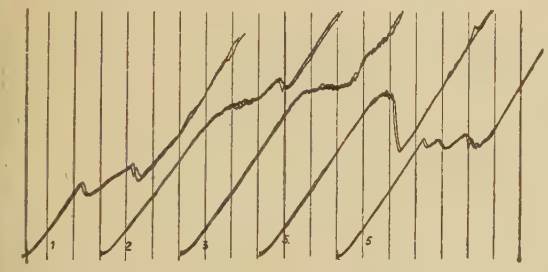

Abb. 10 Originalaufnahme von Gelatine in „HJ"-Leerlösung
1) „HJ"-Leerlösung
2—5) Gelatine in 0,5-, 0,25-, 0,125- und 0,0625%iger Konzentration.
(Die Tropfgeschwindigkeit ist bei dieser Aufnahme etwas größer, daher sind hier sowohl Leerkurve als auch die einzelnen Stufen etwas nach dem oberen Bildrand gerückt. Die Konzentrationsreihe beginnt hier schon bei 0,5% Gelatine)

Die Abb. 10 läßt besonders gut erkennen, daß der Effekt je nach der gewählten Konzentration in einer Unterdrückung einer oder beider HJ-Stufen oder in der Ausbildung neuer Stufen besteht. Die Kurven 1, 3 und 5 lassen erkennen, wie Störungen der Kapillaren z. B. durch mehrmalige Aufnahme als solche erkannt und eliminiert werden können.

Kautschuk und Nitrozellulose wurden zur Aufnahme in Tetrahydrofuran gelöst. Die Lösung bleibt in den angegebenen Konzentrationen auch nach Zugabe des wäßrigen Jodwasserstoffs klar und kann nach Umschaltung des Polarographen auf höhere Empfindlichkeit unter sonst unveränderten Bedingungen aufgenommen werden.

Die starke konstitutionelle Verschiedenheit der beiden Körper macht sich hier bei ziemlich gleichbleibender Kurvenform in der unterschiedlichen Stufenhöhe bemerkbar.

Abb. 11 Kautschuk und Nitrozellulose in Tetrahydrofuran
1) 5 ccm Tetrahydrofuran mit 26 cbmm konz. HJ (d = 1,7; 57%ig) (Leerlösung)
2) 0,4% Kollodium in Leerlösung; E = 1/200
3) 0,4% Gummi in Leerlösung; E = 1/200

Es wäre daran zu denken, zwecks stärkerer Differenzierung hydrophober Stoffe von einer mehrstufigen Leerlösungskurve auszugehen. Wir haben hier diese beiden Beispiele angeführt, um die prinzipielle Brauchbarkeit der Methode auch in der Kunststoffchemie zu zeigen.

Wir danken Herrn Prof. H. Deuel, Agrikulturchem. Inst. der Eidg. Techn. Hochschule Zürich nochmals für Überlassung der Polysaccharide, Herrn Dr. R. Marx, Patholog. Inst. der Universität München für Pektin und Thrombocid, Herrn Dr. E. Schultze, Behringwerke Marburg, für die wiederholte Überlassung von Albumin und γ-Globulin, Herrn Dr. H. Aman, C. H. Boehringer in Tutzing (Obb.) für eine Sendung des Fermentgemisches A 10, sowie Herrn Dr. Wick, Org. Chem. Inst. der Techn. Hochschule München für frdl. Überlassung des Tetrapeptids aus Glykokoll.

Zusammenfassung

Die bekannte Veränderung oder Beseitigung der Maxima bei Polarogrammen von Kationen durch Tylose oder Gelatine erfolgt auch bei den anodischen Stufen der Halogenionen. Es zeigt sich, daß bei Zusatz der genannten oder ähnlicher Makromoleküle stoffspezifische Kurven entstehen, die sich zur Charakterisierung der zugesetzten Körper verwenden lassen. Verunreinigende Kationen stören nicht. Die Bausteine der Makromoleküle verhalten sich in entsprechender Konzentration im allgemeinen indifferent.

Literatur

1) Heyrovsky, J., Polarographisches Praktikum, (Berlin-Göttingen-Heidelberg 1948).
2) Kanngiesser, W., Über die polarographische Aufnahme von Proteinen. Z. f. physiol. Chem. 287, 147 (1951).
3) Kanngiesser, W., Polarographische und papierelektrophoretische Charakterisierung von Kartoffelproteinen in ihrer Beziehung zu Kartoffelvirosen. Phytopath. Ztschr. 18, 447 (1952).
4) Kolthoff, J. M. u. J. J. Lingane, Polarography. (New York, N J. 1946).
5) Pfeil, E. und W. Kanngiesser, Charakterisierung hochmolekularer Naturstoffe. Kolloid-Z. 121, 77 (1951).
6) Proske, G., Die Polarographie als Hilfsmittel bei Konstitutionsaufklärung. Ang. Chem. 56, 24 (1943).

Wissenschaftliche Kurzberichte

Über das mittels Phasenmikroskop beobachtbare charakteristische Verhalten der Teilchen von kapillaraktiven Substanzen

Von Tominosuke Katsurai

476, 1-chome, Shimo-ochiai, Shin-juku-ku, Tokyo, Japan (Eingegangen am 23. Juni 1952)

Es ist lange bekannt, daß die Teilchen von Kampfer auf der Wasseroberfläche eine lebhafte Bewegung zeigen. Neulich habe ich die Bewegung dieser Teilchen mittels Phasenkontrastmikroskop beobachtet und gefunden, daß die Grenze zwischen einem einzelnen Teilchen und Wasser während der Bewegung ein merkwürdiges Verhalten zeigt, welches mittels eines gewöhnlichen Mikroskops nicht beobachtet werden kann. Da ich durch flüchtigen Blick auf die Literatur keine solchen Beobachtungsergebnisse finden konnte, möchte ich hier eine kurze Notiz darüber geben.

Die Teilchen von Kampfer sind auf die Fläche des in einem Hohlobjektglas befindlichen Wassers gebracht worden. Da sich die Teilchen sehr lebhaft bewegen, ist es schwer, die Bahn eines einzelnen Teilchens im Gesichtsfeld zu verfolgen. Besser sind Teilchen zu beobachten, die mehr oder weniger eine rotierende Bewegung ausführen, oder solche vom Rande eines Teilchenagglomerates.

Es ist stets der Fall, daß man um ein Teilchen herum einige dunkle Flecken beobachtet, die sich schnell bewegen. Sie verschwinden und erscheinen auch sehr schnell. Aber die Zahl der Flecken rings um ein Teilchen bleibt fast immer unverändert. Zur mikroskopischen Beobachtung ist eine Vergrößerung von 70 bis 100fach hinreichend.

Wir beobachteten eine ähnliche Erscheinung auch in den Fällen von Aspirin, Benzoesäure, Thymol, Kasein und Borsäureanhydrid. In diesen Fällen sind die dunklen Flecken weit ausgebreitet und sie bewegen sich viel langsamer oder bleiben fast still. Für die Beobachtung ist die Vergrößerung um 150 bis 200fach ausreichend.

Die Bewegung dieser Teilchen wurde schon immer der Differenz der Oberflächenspannung zugeschrieben, die beim Auflösen der kapillaraktiven Substanzen entsteht (1). Aber bisher gab es keine anschauliche Erklärung. Im Phasenmikroskop entsprechen die dunklen Flecken Stellen von höherem Brechungsexponenten, d. h. von größerer Konzentration. Weiter wissen wir, daß die Änderung der Konzentration und die der Oberflächenspannung zueinander in enger Beziehung stehen. Also könnte man sagen, daß wir mittels des Phasenkontrastmikroskopes die Ursache der Bewegung der Teilchen von kapillaraktiven Substanzen näher erkennen können.

(1) Vgl. H. Freundlich, Kapillarchemie Bd. I, S. 88 (Leipzig 1930).

Wissenschaftlich-technische Sammelberichte

Bericht über Prinzipien einer rheologischen Nomenklatur

Nach dem Report on the Principles of Rheological Nomenclature)*

Von W. Scheele, Hannover

Mit 6 Abbildungen

(Eingegangen am 5. Juni 1952)

Ohne auf stoffliche Einzelheiten einzugehen, beschäftigt sich die vorliegende Schrift mit der Klarstellung rheologischer Begriffe und der Beschreibung deformationsmechanischer Erscheinungen. Der Inhalt des offensichtlich wichtigen Buches möge hier in großen Zügen wiedergegeben werden, wobei dem Abschnitt B "Classification of Forms of Rheological Behaviour According to Results Deduced from Experiments in which the Material is Subjected to a Uniform and Constant Shear Stress" besondere Beachtung geschenkt sei.

I.

Wenn auf ein Material eine homogene und konstante Scherkraft, τ, einwirkt, so empfiehlt es sich, die dabei auftretende Deformation (shear) als Funktion der Zeit, t, zu messen, und zwar sowohl während der Einwirkungsdauer der Kraft (application of stress) als auch nach deren Entfernung zu einem bestimmten Zeitpunkt (removal of stress). Die Abb. 1 zeigt eine schematische, graphische Darstellung eines solchen Standardexperiments. Längs des Kurvenzuges OB nimmt die Scherung zu. In B wird die Scherkraft entfernt (released), so daß BC den Verlauf der Deformation der nunmehr von äußeren Kräften freien Probe wiedergibt. AB mißt daher die insgesamt in der Zeit t erfolgte Scherung (total shear) γ_t, DC die irreversible, permanente Scherung γ_p (non-recoverable, permanent shear) und ED die reversible, elastische Scherung γ_e (recoverable or elastic shear). Es ist daher bei Einhalten einer festgelegten Versuchszeit t jeweils

$$\gamma_e = \gamma_t - \gamma_p \qquad [1]$$

In manchen Fällen mag entweder γ_p oder γ_e gleich Null sein. Hat man es z. B. mit einer normalen Flüssigkeit zu tun, so ist OB eine Gerade und BC eine Parallele zur Abszisse. Dann ist $\gamma_t = \gamma_p$ und $\gamma_e = 0$. Ist der untersuchte Körper lediglich elastisch, so ist OB eine steil ansteigende, gegen die Ordinate konvex gekrümmte Kurve, die endlich in eine Parallele zur Abszisse übergeht. BC (removal of stress) wird infolgedessen eine steil abfallende, konvex gegen die Abszisse gekrümmte Kurve sein, die alsbald in die Abszisse einmündet, $\gamma_p = 0$.

*) By J. M. Burgers and G. W. Scott Blair (Amsterdam, 1949, 72 Seiten, mit zahlreichen Skizzen und einer tabellarischen Zusammenstellung rheologischer Begriffe).

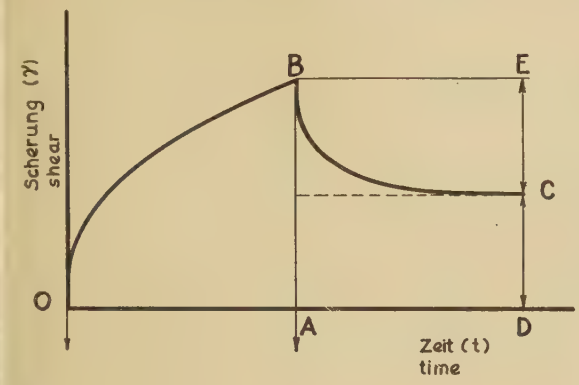

Abb. 1

Eine Serie von Versuchen nach Art der Abb. 1 gestattet u. a. die Beträge permanenter Scherung (permanent shear), die sowohl eine Funktion der jeweils eingestellten Versuchszeit, t, als auch der Scherkraft, τ, sein werden, also $\gamma_p = f(t, \tau)_T$ abzulesen.

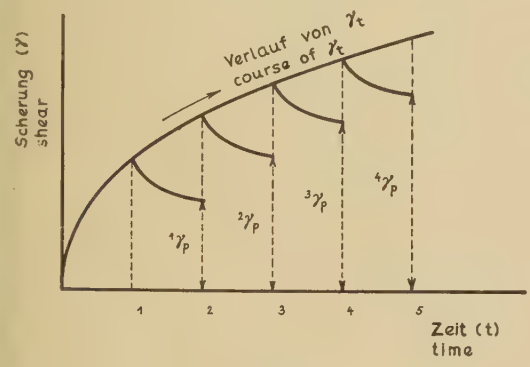

Abb. 2

Abb. 2 gibt eine Schar von Kurven $\gamma = f(t)_{\tau, T}$ wieder. Man kann aus ihr die Beträge γ_p und γ_e für verschiedene Werte von t (t_1, t_2, t_3 usw.) bei konstanter Scherkraft, τ, und konstanter Temperatur, T, entnehmen. Trägt man die auf diese Weise erhaltenen permanenten Scherungen, γ_p, gegen die Zeit, t, auf, so entsteht das Diagramm der Abb. 3, in dem jede Kurve einem bestimmten τ-Wert zugeordnet ist. Die Kurven der Abb. 3 werden als Fließkurven (flow curves) bezeichnet. Unter einer Fließkurve wird also hier — und das muß ausdrücklich betont werden — die Funktion $\gamma_p = f(t)_{\tau, T}$ verstanden, während andere Autoren (z. B. W. Philippoff, K. Hess, W. Scheele) darunter die Abhängigkeit der nach Abklingen der Anlaufvorgänge sich einstellenden konstanten Fließgeschwindigkeit (uniform flow) von der Scherkraft oder Schubspannung (shear stress) bei konstanter Temperatur verstehen (vergl. dazu besonders die Bemerkungen auf S. 62 dieses Buches).

Es wird vorgeschlagen, permanente Deformationen (permanent deformations) als klein zu bezeichnen, wenn sie im Vergleich mit der elastischen Deformation als klein angesehen werden können, und von vollständig elastischen Körpern (perfectly or completely elastic bodies) bzw. von vollständig elastischem Verhalten (perfectly or completely elastic behaviour) zu sprechen, wenn der Anteil permanenter Deformation Null ist. Ist er nicht gleich Null, beträgt indessen nur einige wenige Prozent der elastischen Deformation (etwa 5%), dann

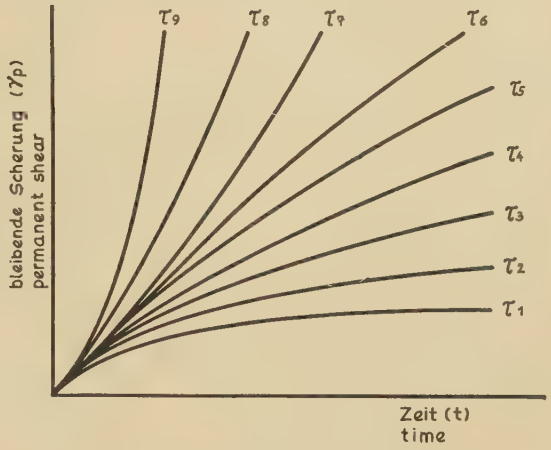

Abb. 3

möge von praktisch elastischem Verhalten (almost perfectly or completely elastic behaviour) gesprochen werden; entsprechend soll von unvollständig elastischem Verhalten (imperfectly or incompletely elastic behaviour) die Rede sein, wenn die permanente Scherung den Betrag von 5% merklich überschreitet. Da die irreversible Deformation mit der Zeit (vergl. Abb. 3) zuzunehmen pflegt, wird vorgeschlagen, für die Versuchszeit eine Grenze vorzuschreiben; sie soll 3 Stunden betragen.

Wenn γ_p mit der Zeit dauernd ansteigt, sagt man, daß der Körper unter der Einwirkung der konstanten Scherkraft, τ, fließt. Die Fließgeschwindigkeit (velocity of flow or rate of flow) wird dabei durch $(\partial\gamma_p/\partial t)_{\tau, T}$ also durch die zeitliche Änderung nur des bleibenden Anteils der Deformation gegeben. Es können dann die folgenden Fälle auftreten:

1. Das begrenzte Fließen (limited flow) und damit eine begrenzte Deformation (limited deformation): Wie lange auch die Scherkraft einwirken mag, γ_p überschreitet niemals einen bestimmten, endlichen Betrag. $(\partial\gamma_p/\partial t)$ wird dann nach einer gewissen Zeit gleich Null oder nähert sich der Null asymptotisch.

2. Das unbegrenzte Fließen (unlimited flow) und damit eine unbegrenzte Deformation (unlimited deformation). Während einer noch so groß gewählten Versuchszeit t zeigt γ_p eine stetige Zunahme. Wenn dabei $(\partial\gamma_p/\partial t)$ abnimmt, spricht man von "decelerating flow".

3. Die Fließgeschwindigkeit $(\partial\gamma_p/\partial t)$ nimmt einen konstanten Wert an (uniform flow). Man kann schreiben:

$$\lim_{t \to \infty} \partial\gamma_p/\partial t \equiv D \qquad [2]$$

4. Die Fließgeschwindigkeit nimmt mit der Zeit zu (accelerating flow).

Im besonderen wird vorgeschlagen, von "limited", "decelerating", "uniform" oder "acccelerating" fluid flow zu sprechen, falls keine Fließgrenze (yield value auftritt, und die Begriffe "limited", "decelerating", "uniform" oder "accelerating" plastic flow zu gebrauchen, wenn eine Fließgrenze nachgewiesen werden kann. Bezüglich weiterer Unterteilung sei auf das Original verwiesen.

Wenn stationäres Fließen (uniform flow) vorliegt, gehen die Fließkurven der Abb. 3 in Geraden über. Es besteht dann ein Gleichgewicht zwischen den die Scherung erzeugenden Kräften und den inneren Rückstellkräften (readjustment), so daß für jeden Wert von τ ein definierter und konstanter Zustand im physikalischen Sinne vorliegt. In solchem Falle kann angenom-

men werden, daß der Anteil der elastischen Deformation von der Zeit unabhängig geworden ist. Die Folge davon ist, daß auch die Funktion $\gamma = f(t)$ eine Gerade ist (γ = Gesamtscherung = total shear or over-all shear). $\partial\gamma_p/\partial t$ und $\partial\gamma_e/\partial t$ sind einander gleich, und daher kann die Fließgeschwindigkeit, D, auch aus der Funktion $\gamma = f(t)$ entnommen werden, falls "uniform flow" (stationäres Fließen) nachgewiesen werden kann. Ein Material, das "uniform flow" zeigt, kann daher auch durch ein D-τ-Diagramm beschrieben werden, dessen einzelne Kurven als Viskositätskurven (viscosity curves) zu bezeichnen vorgeschlagen wird (Fließkurven in den Arbeiten von W. Philippoff, K. Hess und W. Scheele).

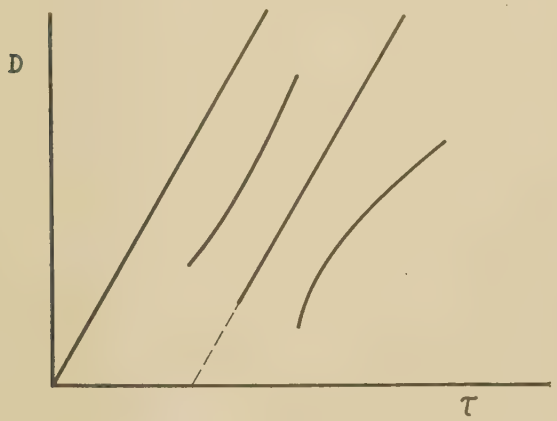

Abb. 4

Die Abb. 4 gibt einige häufiger beobachtbare Typen von Viskositätskurven (rate of flow-stress-curves) wieder.

a) Ist die Kurve konvex gegen die τ-Achse gekrümmt, so soll von "shear-rate thinning" die Rede sein.

b) Wenn die Viskositätskurve eine Gerade ist, die die τ-Achse schneidet (yield value), hat man es mit Bingham-Fließen zu tun (Bingham flow).

c) Ist die Viskositätskurve eine Gerade durch den Koordinatenursprung, liegt Newtonsches Fließen vor (Newtonian flow, Newtonian liquids).

d) Wenn die Kurve konvex gegen die Ordinate gekrümmt ist, sprechen die Autoren von "shear-rate thickening")[1]).

Die Autoren schlagen vor, die Begriffe „pseudoplastic flow", "structural viscosity", "dilatant flow" u. ä. m. zu verwerfen, was der Referent zur Diskussion stellen möchte.

In einem D-τ-Diagramm soll der Quotient τ/D in jedem Punkt einer Kurve $D = f(\tau)$ als Viskositätskoeffizient η definiert werden.

$$\tau/D = \eta \qquad [3]$$

Im Falle Newtonschen Fließens (die Viskositätskurve ist dann eine Gerade) ist η unabhängig von D bzw. τ. Es wird vorgeschlagen, von normaler Viskosität (normalous viscosity) oder Newtonscher Viskosität (Newtonian viscosity) zu sprechen. Dementsprechend werden alle Quotienten τ/D längs einer nicht linearen Viskositätskurve als anomale Viskositätskoeffizienten (anomalous viscosity) bezeichnet.

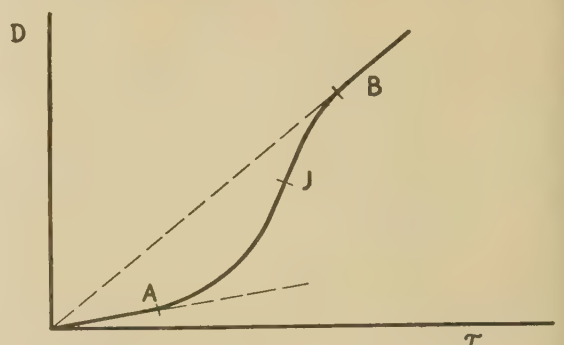

Abb. 5

Man beachte nun die Ausführungen Mitte S. 29, die der Praktiker gerne beachten sollte. Dort wird nochmals darauf hingewiesen, daß man nur dann von einem auch in physikalischem Sinne definierten Zustand sprechen kann, wenn "uniform flow" sich tatsächlich einstellt. Wenn das nicht der Fall ist, kann man nie sicher sein, ob man es mit definierten Zuständen zu tun hat; und daher soll man dann die Begriffe "apparent flow" = scheinbares Fließen und "apparent flow-curve" = scheinbare Fließkurve verwenden. Man muß dann nämlich auch schreiben

$$\eta_{app} = \frac{\tau}{\partial\gamma/\partial t'} = f(t') \qquad [4]$$

Elastische Scherung (elastic shear). Zeigt ein Körper Elastizität, so nimmt eine Probe von ihm in einem Versuch gemäß Abb. 1 nach Entfernen der Scherkraft ihre ursprüngliche Gestalt ganz oder teilweise wieder an (recovery of shape). Dieser Vorgang mag zuweilen behindert und etwa Verzögerungen unterworfen sein (latent or blocked recovery); erst durch geeignete Behandlung des Materials wird er in Gang gebracht (stimulated recovery or redress, mechanical redress, thermo-redress etc.).Erfolgt die Rückfederung ohne Eingriff, so spricht man von „spontaner Rückfederung" (spontaneous recovery). Ist dann die Summe von spontaner und latenter Rückfederung gleich der Gesamtscherung, so wird diese auch als vollkommen elastisch bezeichnet.

Bei Vorliegen vollständiger Elastizität ist γ_e eine Funktion von τ, und die Zeit t braucht nicht berücksichtigt zu werden. Besteht zwischen γ_e und τ eine lineare Beziehung (Hookean behaviour), ist der Quotient τ/γ_e der Schermodul G (shear modulus of elasticity).

$$G = \tau/\gamma_e \qquad [5]$$

Ist τ/γ_e nicht konstant, so soll von "non-Hookean behaviour" die Rede sein.

In Fällen von vollständig oder praktisch vollständig elastischem Verhalten empfiehlt es sich, zwischen "ordinary elasticity" oder "low elasticity" und "high elasticity" = Hochelastizität zu unterscheiden[2]). "Low

[1]) Diese Bezeichnungen sind nach Ansicht des Referenten nicht ausreichend. Bedenkt man nämlich, daß jede vollständige Viskositätskurve (Fließkurve in der Bezeichnungsweise von W. Philippoff, K. Hess, W. Scheele und anderen) vom Typ a) die Gestalt der Abb. 5 hat und einen Wendepunkt zeigt (inflection point), so muß man also (Abb. 5) folgerichtig im Bereich AJ (unterhalb des Wendepunktes) von "shear-rate thinning" und längs JB (oberhalb des Wendepunktes) von "shear-rate thickening" sprechen.

[2]) Ob der Ausdruck „Hochelastizität", der auch sonst üblich ist, glücklich gewählt ist, kann man erörtern. Man ist leicht geneigt, bei Hochelastizität an einen hohen E-Modul statt an eine hohe Verformbarkeit zu denken, also Stahl als hochelastisch anzusehen.

elasticity" ist durch kleine Deformationsbeträge und hohen Elastizitätsmodul ausgezeichnet; der Temperaturkoeffizient der Scherkraft ist negativ. Körper mit solchem Verhalten werden als „feste Körper" (solids, perfect or almost perfect) bezeichnet. Zeigen sie diese Eigenschaften bis zum Bruch (breaking point), so nennt man sie spröde Körper (brittle solids), wird die Fließgrenze vor dem Bruch überschritten, soll der Begriff „plastische Festkörper" (plastic solids) gebraucht werden. Bei Vorliegen von Hochelastizität werden Deformationsbeträge von einigen hundert Prozent erreicht, und der Elastizitätsmodul ist wesentlich kleiner als im Falle von "low elasticity", der Temperaturkoeffizient der Scherkraft ist positiv; von Festkörpern im strengen Sinne kann nicht mehr gesprochen werden.

Bei plastischen Körpern oberhalb ihrer Fließgrenze sowie bei Flüssigkeiten treten elastische und bleibende Deformationen häufig nebeneinander auf. Es soll dann von plastisch-elastischem (plastic-elastic) bzw. von flüssig-elastischem (fluid-elastic oder liquid-elastic) Verhalten die Rede sein. Der Ausdruck „Fließelastizität" (flow elasticity) soll gebraucht werden, wenn es sich um Stoffe handelt, die hohe Rückfederung (recoil, recovery) zeigen (flow-elastic bodies). Die Begriffe sind also im Falle von Hochelastizität anzuwenden.

Liegt keinerlei Elastizität vor, so können auch Bezeichnungen wie „plastic-inelastic", "fluid-inelastic" bzw. "liquid-inelastic deformation" Anwendung finden. Es wird vorgeschlagen, die Ausdrücke „viskoelastisch" und „visko-unelastisch" nicht zu gebrauchen, da die Definition des Viskositätskoeffizienten mit dem Auftreten von "uniform flow" gemäß [3] verbunden ist.

Eine Rückfederung (recovery of shape) ist zuweilen ein stark zeitabhängiger Vorgang. Sieht man einmal von latenter Rückfederung ab, dann wird man also zwischen „rascher, spontaner Rückfederung" (rapid spontaneous recovery) und „verzögerter (gehemmter) spontaner Rückfederung" (slow or retarded spontaneous recovery) unterscheiden können. Insonderheit soll von „ideal elastischem Verhalten" (ideally elastic behaviour) gesprochen werden, wenn eine vollkommene Elastizität mit rascher spontaner Rückfederung vorliegt.

Zurückkommend auf die Abb. 1 stellt man häufig fest, daß sowohl OB als auch BC aus zwei Teilen besteht. Bei Anlegen der Scherkraft in O als auch unmittelbar nach ihrer Entfernung in B beobachtet man zunächst eine sehr rasch erfolgende Deformation bzw. eine ebenso rasch verlaufende Rückfederung (rapid recovery), darauf eine immer langsamer werdende Deformation bis B bzw. Rückfederung bis C (slow deformation bzw. slow recovery), eine Erscheinung, die als „verzögerte elastische Deformation" (retarded elastic deformation) bezeichnet werden soll, von manchen Autoren aber auch "primary creep" bzw. "creep recovery" genannt wird (creep curves).[3]). Man sollte meinen, daß es zweckmäßig ist, sich im Deutschen auf Begriffe wie „verzögerte" oder „gehemmte elastische Deformation" bzw. auf den Ausdruck „Dämpfung" zu beschränken.

II.

Bei Wiederholung eines Deformationsversuches an ein und derselben Probe können entweder identische Fließkurven ($\gamma_p = f(t)$) erhalten werden, und der Versuch ist reproduzierbar, oder aber die beiden Kurven stimmen nicht überein. Im ersten Falle hat die Deformation keine Änderung des physikalischen Zustandes hervorgerufen, besser gesagt, der ursprüngliche physikalische Zustand hat sich in der Zeit zwischen den beiden Versuchen wieder hergestellt (restoration = recovery of physical state). Man kann zwischen "stimulated" und "spontaneous restoration" unterscheiden. Erzeugt die Deformation eine Änderung des physikalischen Zustandes, so gibt sie sich im allgemeinen darin zu erkennen, daß die Deformationsbeträge bei Wiederholung des Versuches entweder größer oder kleiner geworden sind, das Material also entweder „weicher" geworden ist (softening) oder aber eine Verfestigung erfahren hat (hardening). Es wird vorgeschlagen, alle Fälle zeitabhängiger Rückkehr in einen härteren Zustand nach einer Deformation, also alle Fälle von "softening", unter dem Begriff „Thixotropie" zusammenzufassen, diesen also nicht — wie wohl bislang geschehen — auf Sol-Gel-Umwandlungen zu beschränken.

Man soll von "shear hardening" bzw. von "shear softening" sprechen, wenn der Deformationsbetrag entscheidend, und von "shear-rate hardening" bzw. "shear-rate softening", falls die Deformationsgeschwindigkeit (rate of deformation) die Änderung des physikalischen Zustandes hervorruft. Ändert sich der physikalische Zustand erst, wenn die Deformation oder die Deformationsgeschwindigkeit einen kritischen Wert überschreiten, dann soll von einem "yield value of internal change" die Rede sein. Mit Hinblick auf die Deformation selber hat also z. B. Wasser praktisch keine Fließgrenze (yield value); aber wenn man die Änderungen des physikalischen Zustandes ins Auge faßt, so hat Wasser praktisch eine unendliche Fließgrenze (almost infinite yield value of internal change).

Die bei Verfestigung bzw. Thixotropie beobachtbaren Verhältnisse werden eingehend beschrieben und die hervortretendenden Merkmale dieser Erscheinungen begrifflich festgelegt: Bezüglich "work hardening" wird unterschieden zwischen "initial yield value" („erste Fließgrenze" oder vielleicht „ursprüngliche Fließgrenze"), "hardening yield values" („Verfestigungsfließgrenzen") und "limiting yield value" oder "yield limit" („obere Fließgrenze"), "real hardening curves" und "apparent hardening curves" werden einander gegenüber gestellt. Ferner wird vorgeschlagen, die verschiedenen Erscheinungen von Thixotropie als "thixotropic fluid behaviour", "thixotropic plastic-fluid behaviour" bzw. "thixotropic plastic behaviour" zu bezeichnen. Einzelheiten hierüber muß man im Text nachlesen.

In Abb. 6 sind die verschiedenen Möglichkeiten rheologischen Verhaltens zusammengestellt.

1. Ideal elastisches Verhalten (ideally elastic behaviour), vollständige, spontane Rückfederung (perfectly — completely — spontaneous and rapid recovery), lineare Abhängigkeit zwischen γ und τ mit dem Schermodul $G = \tau/\gamma$ (shear modulus), Hookescher Körper (Hookean body).

2. Ideal-elastisches Verhalten (ideally elastic behaviour), vollständige, spontane und rasche Rückfederung (perfectly — completely — spontaneous and rapid recovery), die Funktion $\gamma = f(\tau)$ ist keine Gerade, nicht-Hookesches Verhalten (non-Hookean behaviour), mit τ ansteigender bzw. abnehmender Schermodul.

3. Nicht-ideal-elastisches Verhalten (non-ideally elastic behaviour), vollständige, spontane, aber langsam erfolgende Rückfederung (perfectly — completely — spontaneous but retarded or slow recovery); die Funktion $\gamma = f(\tau)$ ist eine Gerade, Hookescher Körper (Hookean body) oder konvex bzw. konkav gegen die τ-Achse gekrümmt, nicht-Hookesches Verhalten (non-Hookean behaviour).

4. Plastisch-elastisches Verhalten (plastic-elastic behaviour), Auftreten einer Fließgrenze (yield value). Die

[3]) to creep = kriechen, schleichen. Danach könnte man im Deutschen von „schleichender Rückfederung" bzw. Deformation sprechen.

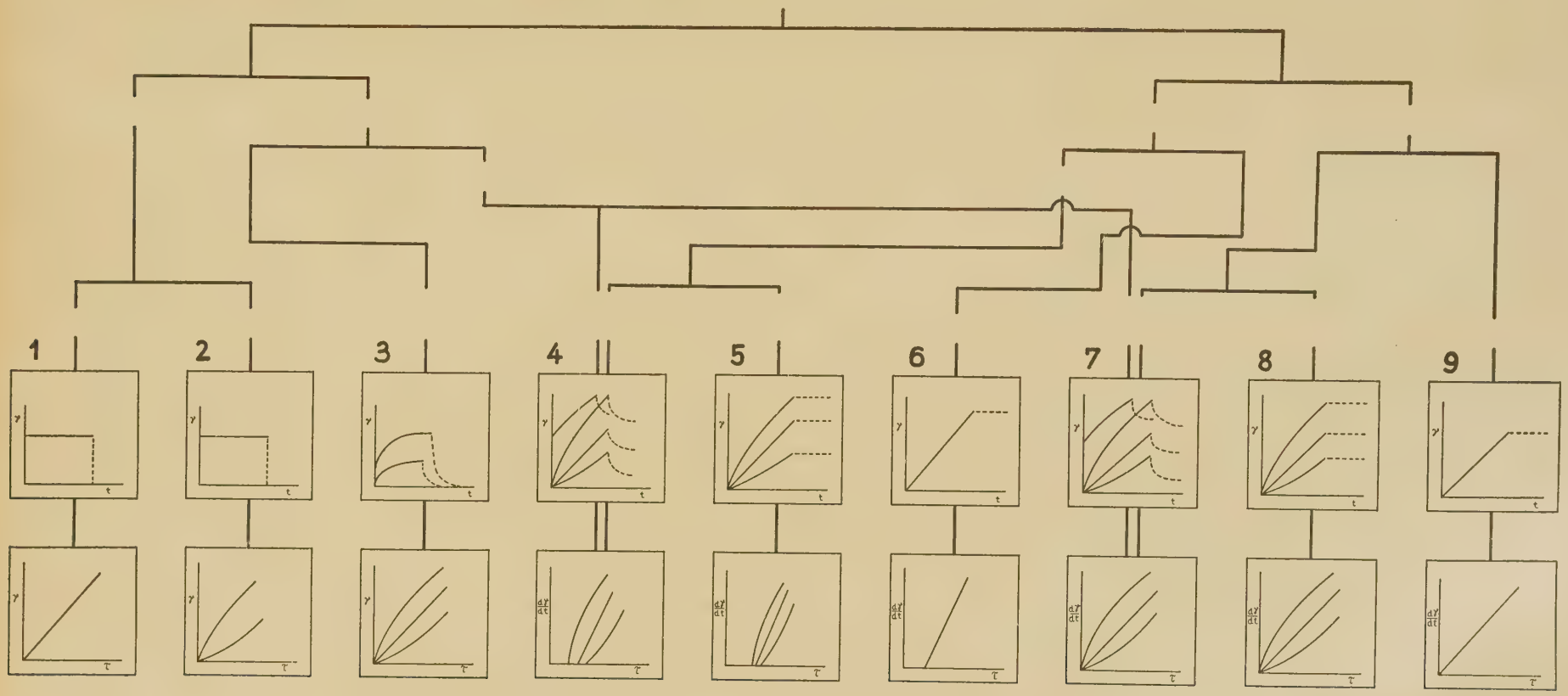

Abb. 6

Kurven des oberen Diagramms geben die Abhängigkeit der totalen Deformation von der Zeit wieder, beziehen sich also nicht auf γ_p. Sie zeigen das Auftreten von permanenter neben elastischer Deformation. Fälle von accelerating, decelerating und uniform deformation können auftreten, je nachdem die Kurven konvex oder konkav gegen die t-Achse gekrümmt bzw. Geraden sind. Die Kurven des unteren Diagramms sind D-τ-Kurven und können natürlich nur dann gezeichnet werden, wenn uniform flow (stationäres Fließen) vorliegt; sie schneiden die τ-Achse.

5. Plastisch-unelastisches Verhalten (plastic-inelastic behaviour), die Funktion $\gamma = f(t)$ kann konvex oder konkav gegen die t-Achse gekrümmt bzw. eine Gerade sein (accelerating, decelerating bzw. uniform deformation), vollständig unelastisches Verhalten (perfectly — completely — inelastic behaviour). Die Funktion $D = f(\tau)$, die wiederum nur bei Vorliegen von uniform deformation erhalten werden kann, kann konkav oder konvex gegen die τ-Achse gekrümmt oder aber eine Gerade sein (shear-rate thickening bzw. Bingham flow).

6. Plastisches Fließen (plastic flow), es tritt eine Fließgrenze auf, die Funktion $\gamma = f(t)$ sowie die D-τ-Kurve sind Geraden; letztere schneidet die τ-Achse, Bingham-Fließen (Bingham flow).

7. Flüssig-elastisches Verhalten (fluid or liquid elastic behaviour), unvollständige, spontane, jedoch gehemmte, verzögerte oder gedämpfte Rückfederung (incompletely spontaneous but retarded recovery), nicht-ideal elastisches Verhalten (non-ideally elastic behaviour) oder auch nicht-Newtonsches Verhalten (non-Newtonian behaviour), Möglichkeiten der Gestalt der Funktion $\gamma = f(t)$ wie bei 4. Bei Vorliegen von uniform flow, Möglichkeit der Zeichnung von D-τ-Kurven, deren Habitus wie bei 4., doch gehen sie alle durch den Nullpunkt (keine Fließgrenze).

8. Flüssig-unelastisches Verhalten (fluid- or liquid-inelastic behaviour), lineare sowie konvex bzw. konkav gekrümmte γ-t-Kurven und D-τ-Kurven (shear-rate thinning, shear-rate thickening sowie Newtonian flow).

9. Newtonsches Verhalten (Newtonian behaviour). Die Funktion $\gamma = f(t)$ ist eine Gerade, desgleichen die Viskositätskurve $D = f(\tau)$.

Man kann natürlich darüber streiten, ob eine so weitgehende Begriffsbildung, wie sie in der diesem Abriß zugrundeliegenden Schrift vorgeschlagen wird und in ihrer Vollständigkeit hier nicht einmal vorgeführt werden kann, wirklich nötig ist. Unbestritten bleibt die Notwendigkeit einer solchen Nomenklatur; erforderlich bleibt auch die Herbeiführung einer Abstimmung mit ihr. Aber dabei wird es — so möchte man meinen — nicht immer einfach sein, in jedem Falle entsprechende kurze und klare Begriffe in deutscher Sprache zu finden.

Patentberichte

Tonerdegel-Metalloxyd-Kontakte

Von Franz Kainer, Heidelberg

(Eingegangen am 25. Februar 1952)

Tonerdegele besitzen nicht nur ein mitunter recht beachtliches Adsorptionsvermögen[1]), sondern vermögen auch zahlreiche träge verlaufende Reaktionen katalytisch zu beschleunigen[2]).

Diese katalytischen Eigenschaften, unter Umständen aber auch die adsorptiven Eigenschaften können beeinflußt oder variiert werden, wenn man die Tonerdegele zusammen mit katalytisch wirkenden Metalloxyden verwendet.

Die Tonerdegele können dabei entweder als Trägerstoffe, als Katalysatoren oder als Aktivatoren, also als Verstärker dienen. Dabei läßt sich nicht immer die Funktion der Tonerdegele einwandfrei feststellen, da sich die einzelnen Funktionen der Tonerdegele in diesen Misch-Kontakten vielfach überschneiden.

Metalloxyd-Tonerde-Kontakte finden in den letzten Jahren besonders in der Mineralölindustrie große Verwendung, da sie zahlreiche Umwandlungen von Kohlenwasserstoffen oder Kohlenwasserstoffölen zu katalysieren vermögen.

Deshalb ist es nicht verwunderlich, daß man gerade diesen Mehrstoff-Kontakten erhöhte Beachtung geschenkt und zahlreiche Verfahren zu deren Herstellung ausgearbeitet hat. Dabei konnte man feststellen, daß die katalytischen Eigenschaften nicht nur von der Art der benützten Tonerde bzw. deren Herstellung, sondern auch weitgehend von der Bereitung dieser Mischkontakte abhängig sind. Es ist deshalb nicht uninteressant, über die Methoden zur Darstellung dieser Mehrstoff-Kontakte zu berichten.

Tonerdegel-Metalloxyd-Kontakte können nach verschiedenen Verfahren hergestellt werden.

Die eine Möglichkeit besteht darin, daß man die Darstellung des Tonerdegels gleichzeitig mit der Bildung der Metalloxyde vornimmt.

Beim zweiten Verfahrensprinzip geht man von vorgebildeten Tonerdesolen oder Tonerdegelen aus, belädt diese mit den oxydliefernden Metallverbindungen und fällt aus letzteren während oder nach der Tonerdegelbildung die Metalloxyde aus.

Eine weitere Möglichkeit, metalloxydhaltige Tonerdegele zu erhalten, besteht darin, daß man Tonerden oder Tonerdegele mit Metallverbindungen meistens in Form ihrer Lösungen, mitunter aber auch durch Aufsublimieren belädt und auf den Tonerden die Metalloxyde abscheidet.

Schließlich kann man Metalloxyd-Tonerdegel-Kontakte dadurch herstellen, daß man von Metalloxyden ausgeht und diese den in Tonerdegelen umzuwandelnden Aluminiumsalzen, Tonerdesolen oder Tonerdegallerten zusetzt und dann letztere in aktive Tonerden umwandelt.

1. *Gleichzeitige Bildung der Metalloxyde und Tonerdegele*

Die eine Möglichkeit besteht darin, daß man die Bildung des Tonerdegels und die Ausfällung des Metalloxyds gleichzeitig vornimmt.

[1]) Krczil, F., Aktive Tonerde, 99 (Stuttgart 1938).
[2]) Krczil, F., Techn. Adsorptionsstoffe in der Kontaktanalyse, 34 (Leipzig 1938).

Nach einem von G. Mackert und J. Mackert[3]) beschriebenen Verfahren kann man Aluminiumoxyd-Metalloxyd-Kontakte erhalten, wenn man von amalgamiertem Aluminium ausgeht und zu dessen Zersetzung nicht Wasser, sondern Metallsalzlösungen, z. B. Lösungen von Nitraten, Azetaten oder dergl., verwendet. Der auf diese Weise in feinverteilter Form entstandene Überzug von Metalloxydhydraten wird durch Überleiten von inerten Gasen oder Dämpfen über die erhitzten Produkte entwässert, wobei das Aluminiumhydroxyd und das gleichzeitig mitgebildete Metallhydroxyd in Oxyde übergeführt werden.

Zur Bereitung von Katalysatoren für die Umwandlung von Kohlenwasserstoffen geht W. J. Mattox[4]) von zersetzlichen Aluminiumsalzen, z. B. Aluminiumsulfat, aus und schmilzt diese in Anwesenheit einer oxydbildenden Verbindung von Metallen der sechsten Gruppe des periodischen Systems, z. B. Chrom oder Molybdän.

Die Herstellung eines Tonerde-Molybdänoxyd-Kontaktes kann dabei in folgender Weise erfolgen:

500 g krist. Aluminiumsulfat, 562 g Ammoniummolybdat und 225 ccm Wasser werden in einem Porzellangefäß 6 Stunden auf 300° erhitzt. Der entstehende feste Kuchen wird zu einem Pulver gemahlen und dieses danach zu Kügelchen geformt. Diese werden im Wasserstoffstrom auf 550° erhitzt, bis kein Schwefeldioxyd oder Schwefelwasserstoff entweicht.

Bekannter sind die Herstellungsverfahren, bei denen die gleichzeitige Ausbildung des Tonerdegels und der Metalloxyde durch gemeinsame Fällung aus Lösungen der Metallsalzgemische erfolgt.

Die katalytischen Eigenschaften dieser Metalloxyd-Tonerdegele sind nicht nur abhängig von der Art des neben dem Tonerdegel vorhandenen Metalloxyds, sondern unter Umständen auch von der Art der Tonerdegelbildung.

Einen solchen Einfluß auf die katalytische Aktivität übt nach R. Griesbach, W. Michael und K. Röhre[1]) die während der Fällung bzw. beim Waschen der Mischkontakte eingehaltene Wasserstoffionenkonzentration aus.

So verhalten sich z. B. die bei einer Wasserstoffionenkonzentration entsprechend einem p_H-Wert von über 7 gefällten und gewaschenen Mischkontakte auch in katalytischer Hinsicht mitunter ganz verschieden von den gleichen, aber bei einem p_H-Wert unterhalb 7 gefällten und gewaschenen Kontakten. Solche Unterschiede wurden z. B. bei den aus Eisenoxyd und Tonerdegel bestehenden Katalysatoren festgestellt.

Zur Bereitung eines solchen Zweistoff-Kontaktes wird z. B. ein Gemisch aus gleichen Teilen 20prozentiger Aluminiumnitrat- und 20prozentiger Ferrinitratlösung mit so viel verdünnter wäßriger Ammoniaklösung versetzt, daß eine Wasserstoffionenkonzentration von etwa 10^{-4} in der Lösung erreicht wird. Der entstandene Niederschlag wird abgenutscht und mit einer 1prozentigen Ammoniumnitratlösung, deren p_H durch Zugabe von verdünnter Salpetersäure auf den gleichen p_H-Wert gebracht wird, ausgewaschen. Darauf wird der Niederschlag zunächst auf dem Wasserbade, sodann im Trockenschrank allmählich getrocknet.

Der so erhaltene Eisenoxyd-Tonerdegel-Kontakt ist rotbraun und besitzt ein kreidiges Aussehen.

Nimmt man die Fällung der gleichen Eisennitrat-Aluminiumnitratlösung bei einem p_H-Wert von etwa 11 vor und wäscht die Gallerte mit einer 2%igen Ammoniaklösung, so erhält man nach dem Trocknen einen spröden Mischkontakt von glasigem Aussehen.

Die katalytischen Eigenschaften von Tonerdegel-Metalloxyd-Katalysatoren hängen naturgemäß noch mehr von den Metalloxyd-Komponenten bzw. von dem Verhältnis von Tonerdegel und Metalloxyd im Mischkontakt und nicht zuletzt von der Art der Aufbringung des Metalloxyds ab.

Neben Alkali- und Erdalkalioxyden, Zinnoxyd, Thoriumoxyd, Vanadinoxyd werden vornehmlich die Oxyde der sechsten Gruppe des periodischen Systems wie Chrom, Molybdän und Wolfram, allein oder gemeinsam mit einem Metalloxyd der achten Gruppe des periodischen Systems, insbesondere Nickel- oder Kobaltoxyd, gemeinsam mit Tonerdegelen zu katalytischen Zwecken verwendet.

Diese Metalloxyd-Tonerdegel-Gemische besitzen mitunter auch gute adsorptive Eigenschaften.

Ein z. B. aus Tonerde und Zinnoxyd bestehendes Gelgemisch, welches sich durch hohe Adsorptionsfähigkeit auszeichnet, kann man nach Angaben der Firma Silica Gel Corp.[5]) auf folgende Weise erhalten:

Eine Lösung, welche neben einem Zinnsalz noch ein Aluminiumsalz enthält, wird mit solchen Mengen einer Alkali- oder Ammoniumhydroxydlösung so zusammengebracht, daß ein Reaktionsprodukt erhalten wird, welches entweder neutral ist oder dessen Säuregrad 0,5 n beträgt. Das hierbei gebildete Hydrogel wird dann gewaschen und getrocknet.

Zur Herstellung eines Tonerdegel-Chromoxyd-Kontaktes vermischt E. C. Hughes[6]) eine Aluminiumsalzlösung mit einer Chromsalzlösung, stellt dieses Gemisch auf einen p_H-Wert von 10 ein und fällt dann die Hydroxyde und wandelt diese nach dem Auswaschen in die Oxyde um.

J. G. M. Bremner, P. W. Reynolds und A. W. Ch. Taylor[7]) stellen Dehydrierungskontakte der gleichen Zusammensetzung in der Weise her, daß sie eine wäßrige Lösung, die ein Aluminiumsalz, z. B. Nitrat, Chlorid oder Sulfat, zusammen mit Ammoniumchromat oder Bichromat enthält, mit Ammoniak, Ammoniumbikarbonat oder Ammoniumkarbonat in einer Menge versetzen, die zu einer vollständigen Ausfällung der Hydroxyde ausreicht. Der erhaltene Niederschlag wird vorsichtig thermisch zersetzt.

Nach einem etwas abgeänderten Verfahren[8]) lassen die gleichen Forscher das Gemisch der Lösungen von Aluminium- und Chromsalz, gegebenenfalls nach Neutralisierung mit Ammoniak, einige Stunden stehen zur Abscheidung der Eisenverunreinigungen in Form von Eisenchromat. Nach dessen Entfernung wird dann die Ausfällung des Aluminium- und Chromhydroxyds mit hinreichenden Mengen von Ammoniak, Ammoniumbikarbonat oder -karbonat vorgenommen. Dann wird der Katalysator durch vorsichtige thermische Zersetzung fertiggestellt. Der Gehalt an Chrom soll 40 bis 50% betragen. Vorteilhaft enthalten die Kontakte noch 0,05 bis 5% Alkali, das besonders in Form von Alkalichromat zugeführt wird. Weiterhin können noch 0,05 bis 10% Zinkchromat oder -bichromat bzw. -chromit zugesetzt werden.

Die Ausfällung von Aluminiumhydroxyd und Chromhydroxyd nehmen R. E. Burk und E. C. Hughes[9]) kontinuierlich vor.

Man läßt langsam in einer Lösung von 70 bis 82 Molprozenten Aluminiumnitrat und 18 bis 30 Molprozent Chromnitrat einer Mischzone zulaufen, der gleichzeitig stets gerade so viel Ammoniak, Ammoniaklösung

[3]) DRP 529219, G. Macker und J. Mackert.
[4]) A. P. 2438569, Universal Oil Products Co.
[5]) E. P. 364663, Silica Gel Corp.
[6]) A. P. 2323868, Standard Oil Development Co.
[7]) E. P. 570551, Imperial Chemical Industries Ltd.
[8]) F. P. 919150, Imperial Chemical Industries Ltd.
[9]) A. P. 2236514, Standard Oil Co.

oder Ammoniumazetatlösung zugeführt wird, daß die zulaufenden Aluminium- und Chromsalze sofort gefällt werden. Nachdem die gesamte Menge der Metallsalzlösung zugesetzt wurde, wird zur Vervollständigung der Ausfällung weitere Ammoniaklösung zugesetzt. Die Fällung wird nach sorgsamem Auswaschen zunächst bei 60—70° während mindestens 60 Stunden und dann bei etwa 200° getrocknet.

Zur Herstellung eines Tonerdegel-Metalloxyd-Gemisches kann man auch von Aluminatlösungen ausgehen.

Ein zu Adsorptionszwecken geeignetes Mischgel läßt sich nach W. A. Patrick[10]) z. B. erhalten, wenn man auf ein Gemisch von Aluminat mit einem Stanat, Titanat, Wolframat, Zirkonat oder dergl. ein oder mehrere Metallsalze, wie Eisenchlorid, Aluminiumchlorid, oder Kupferchlorid mit oder ohne Zusatz von Chlorwasserstoffsäure einwirken läßt.

Zur Bereitung der vorbeschriebenen Mischgele hat später W. A. Patrick[11]) eine besondere Vorschrift mitgeteilt.

Man behandelt eine 3—8%ige Lösung eines Aluminats mit einem Wolframat, Titanat usw. unter heftigem Rühren mit einer Säurelösung, so daß das Reaktionsgemisch erst nach 2 bis 5 Stunden zu einer homogenen Masse erstarrt. Das Verhältnis der Säurelösung zu den Metallsalzlösungen wird dabei so gewählt, daß die Säurekonzentration im Gemisch $^1/_{10}$ bis $^5/_{10}$ Mol/l beträgt. Nach dem Erstarren wird dann zerkleinert, getrocknet und aktiviert.

Von Alkalialuminat ausgehend kann man nach E. R. Burk und E. C. Hughes[12]) aus Tonerdegel und Chromoxyd sowie Molybdänoxyd enthaltende Katalysatoren herstellen, die zur Dehydrierung und Aromatisierung von Kohlenwasserstoffen Verwendung finden können.

Man erhält einen solchen Mehrstoff-Kontakt in der Weise, daß man zu einer Lösung eines Alkalialuminats eine saure Chromsalzlösung, z. B. Chromazetat oder -sulfat, und eine Lösung von Ammoniummolybdat oder Ammoniumparamolybdat unter solchen Bedingungen zusetzt, daß der p_H-Wert der Lösung 6 bis 11 beträgt. Unter diesen Bedingungen wird ein Mischgel ausgefällt, welches alle drei Oxydkomponenten enthält.

Das Mischungsverhältnis der Metallsalzlösungen kann dabei so gewählt werden, daß der Mehrstoff-Kontakt ein Oxydverhältnis von 70 Aluminium zu 10 Molybdän und zu 20 Chrom oder 78 Aluminium zu 2 Chrom und 20 Molybdän beträgt.

Neben Tonerde kann als gelbildende Komponente auch Kieselsäure gemeinsam mit Metalloxyden verwendet werden.

Eine Bereitungsvorschrift für Katalysatoren dieser Art hat die Firma I. G. Farbenindustrie A G [13]) mitgeteilt.

Aus einer Wasserglaslösung wird mit Salzsäure das Kieselsäuresol und darauf in derselben Lösung das Aluminiumhydroxydsol aus Aluminiumsalzen und Ammoniumsalzen und gleichzeitig oder anschließend aus Metallsalzlösungen das Metallhydroxyd gefällt.

Hierzu werden Salze der Metalle der zweiten bis achten Gruppe des periodischen Systems, besonders solche von Magnesium, Eisen, Kobalt, Nickel, Chrom, Mangan, Uran, Vanadin, Molybdän oder Wolfram, in solchen Mengen zugesetzt, daß der Kontakt in getrocknetem Zustand 0,5—25% Metalloxyd enthält.

Ein geeigneter Katalysator besteht z. B. aus 66% Kieselsäure, 28% Tonerde, 3% Eisenoxyd und 3% Magnesiumoxyd.

[10]) E. P. 159508, W. A. Patrick.
[11]) E. P. 212065, A. P. 168242; canad. P. 251294, Silica Gel Corp.
[12]) A. P. 2451471, Standard Oil Co.
[13]) Ital. P. 364563, I. G. Farbenindustrie A. G.

Katalysatoren dieser Art eignen sich besonders zu Spaltreaktionen, Polymerisationen, Alkylierungen und zum Entschwefeln von Kohlenwasserstoffen.

2. *Aufeinanderfolgende Bildung*

Metalloxydhaltige Tonerdegel-Kontakte werden ferner erhalten, wenn man Tonerdesole oder Tonerdegallerten mit Metallsalzen imprägniert und aus letzteren dann die Metalloxyde abscheidet.

Zur Herstellung eines Tonerdegel-Kontaktes, der noch Wolfram-, Molybdän- oder Vanadinoxyd enthält, kann man z. B. von der bei der Hydrolyse von Aluminiumalkoholaten erhaltenen wäßrigen Tonerdedispersion ausgehen und zu dieser eine entsprechende Metallsalzlösung zusetzen[14]). Das Gemisch wird zunächst bei niedriger Temperatur, z. B. 20°, getrocknet und dann durch Erhitzen auf 454° aktiviert.

Zur Herstellung von Metalloxyd-Tonerdegel-Katalysatoren bereiten G. M. Webb und M. A. Smith[15]) ein Tonerdehydrogel, z. B. durch Versetzen einer Aluminiumchloridlösung mit wässeriger Ammoniaklösung, suspendieren das gewaschene feuchte Hydrogel in einer Lösung einer Metallverbindung, z. B. einer Molybdän-, Chrom- oder Vanadin-Verbindung, die das Metall im Säurerest enthält, und erhitzen die Suspension, um flüchtige Stoffe zu entfernen und die katalytischen Eigenschaften zu erhöhen.

Einen Dehydrierungskontakt stellt man auch dadurch her, daß man zunächst eine Lösung von Aluminiumchlorid mit einer wässerigen Ammoniaklösung versetzt, das ausgefallene Aluminiumhydroxyd abtrennt und wäscht[16]). Das feuchte Aluminiumhydroxyd wird in Wasser suspendiert und diese Suspension mit Ammoniummolybdat versetzt. Der Hauptteil des Wassers wird durch Absaugen entfernt und der Rückstand auf 540—815° erhitzt.

G. M. Webb und M. A. Smith[17]) haben noch folgende Bereitungsvorschrift angegeben:

Die Ausfällung des Aluminiumhydroxyds mit Ammoniak, wässerigen Lösungen von Ammoniak oder organischen Stickstoffbasen soll bei Temperaturen zwischen 0—50° bis zu einem p_H-Wert von 5—8,5 erfolgen. Der feuchte, gelatinöse Niederschlag von γ-Aluminiummonohydrat wird filtriert, mit Wasser vom p_H 7 gewaschen, in Wasser suspendiert und mit Ammoniummolybdat verrührt. Das Wasser wird verdampft, der Rückstand auf 120° erhitzt, durch ein Sieb von 0,50 mm Maschengröße gegeben, mit 4% Kolophonium gemischt, granuliert und 6 Stunden auf 815° erhitzt.

Der Kontakt enthält 93% Aluminiumoxyd und 7% Molybdänoxyd.

Zur Herstellung eines zum größeren Teil aus Tonerdegel und zum kleineren Teil aus anderen Metalloxyden bestehenden Kontaktes gehen die gleichen Forscher[18]) von einem gefällten und gereinigten Tonerdehydrat mit 1—10% Ammoniumchlorid aus. Dieses wird in einem wässerigen Medium dispergiert. Zu dem gebildeten Hydrosol wird Ammoniummolybdat gegeben und das entstandene Gemisch zur Trockne gebracht und erhitzt, um das Molybdat in Oxyd überzuführen.

Einen zur Dehydrierung von Kohlenwasserstoffen geeigneten Katalysator stellen P. W. Reynolds, A. W. Ch. Taylor und J. G. McBremner[19]) her.

[14]) DBP. 820893, Standard Oil Development Co.
[15]) Canad P. 436278, Univeral Oil Products Co.
[16]) E. P. 577385, Universal Oil Products Co.
[17]) F. P. 915651, Universal Oil Products Co.
[18]) A. P. 2410558, Universal Oil Products Co.
[19]) E. P. 570556, Imperial Chemical Industrie Ltd.

Eine Lösung von 1400 g krist. Aluminiumnitrat in 2000 g Wasser wird mit 25prozentiger Ammoniaklösung bis zur vollständigen Ausfällung des Aluminiumhydroxyds versetzt. Der Niederschlag wird filtriert und mit 1 Liter Wasser gewaschen. Der Niederschlag wird dann zu einer Lösung von 756 g Ammoniumbichromat in 3 Liter Wasser gegeben und in dieser Lösung eine Stunde gerührt. Nach dem Abfiltrieren wird der Niederschlag ohne zu waschen getrocknet und in kleinen Anteilen erhitzt, wobei die bei 120° beginnende Zersetzung des Bichromats durch weiteres Erhitzen auf 350° beendet wird. Dann wird noch 1 Stunde auf 500° in trockener Luft erhitzt. Nach dem Erkalten wird die Masse mit 4% Aluminiumstearat gemischt, zu kleinen Zylinderchen geformt und das Aluminiumstearat durch Erhitzen zersetzt.

Größere Mengen eines Metalloxydes lassen sich nach F. Stöwener[20]) dem Tonerdegel einverleiben, wenn man der Tonerdegallerte vor dem Trocknen Lösungen der Metallverbindungen unter Verwendung einer starken mechanischen Behandlung, z. B. in der Kugelmühle, zu einer homogenen Paste vermischt und diese dann trocknet. Als Metallverbindungen verwendet man Azetate, Karbonate, Nitrate, Chloride oder Ammoniumverbindungen.

Zu metalloxydhaltigen Tonerdegel-Kontakten kann man auch gelangen, wenn man das Tonerdesol oder eine Tonerdegallerte und getrennt davon ein Gel des Metalloxydes oder Oxydhydrates herstellt und beide nach dem Vermischen aufarbeitet.

Nach diesem Prinzip stellen F. Stöwener und J. König[21]) z. B. einen Thoriumoxyd-Tonerdegel-Kontakt her.

200 g Thoriumnitrat werden in 150 ccm Wasser gelöst und unter Rühren mit 135 ccm einer 16,6%igen Ammoniaklösung versetzt. Nach dem Abkühlen wird das erhaltene Sol mit einem aus 500 g Aluminiumnitrat durch Fällen mit Ammoniak erhaltenen Tonerdehydrosol gemischt. Nach dem Erstarren wird die Gallerte zunächst mit einer 2 n-Ammoniaklösung und dann 30 Stunden lang mit Wasser gewaschen und schließlich getrocknet.

An Stelle von Metallsalzlösungen kann man der Tonerdegallerte nach F. Stöwener[20]) das frisch gefällte Metalloxydhydrat zusetzen.

Nach diesem Prinzip kann man auch für die Aromatisierung von Benzin geeignete Tonerdegel-Chromoxyd-Kontakte bereiten[22]). Die nach dem Vermischen der gefällten Hydroxydgele erhaltene Masse wird einer besonderen Entwässerung unterworfen.

Die Entwässerung erfolgt durch Auskochen der noch feuchten Gelmasse bei Temperaturen unter 150° mit organischen Lösungsmitteln, die in Wasser nicht löslich sind, wie z. B. Toluol. Besonders vorteilhaft ist es, wenn man außerdem noch ein mit Wasser lösliches Lösungsmittel, wie Azeton oder Alkohol, zusetzt.

Bei dem Auskochen muß dafür gesorgt werden, daß das unlösliche Lösungsmittel nicht verdampft, was erreicht wird, wenn man am Rückflußkühler arbeitet. Diese Extraktion wird bis zu einem Restwassergehalt von 20—55% durchgeführt, worauf man weiter bei Temperaturen oberhalb 300°, besonders zwischen 350 und 650° in Gegenwart von Wasserstoff oder inerten Gasen entwässert.

Die Kontakte ergeben höhere Aromatenausbeuten als solche, die unmittelbar durch Erhitzen über 300° entwässert wurden.

[20]) DRP. 617451, I. G. Farbenindustrie A. G.
[21]) DRP. 561713, I. G. Farbenindustrie A. G.
[22]) Ital. P. 388855, N. V. de Bataafsche Petroleum Mij.

3. *Beladen von Tonerdegelen*

Auch auf fertig vorgebildeten Tonerdegelen können Metalloxyde aufgebracht werden, und zwar zweckmäßig in der Weise, daß man das Tonerdegel mit wässerigen Metallsalzlösungen imprägniert und aus diesen die Oxyde zur Abscheidung bringt.

Als Träger für katalytisch wirkende Stoffe kann man solche Tonerdegele verwenden, die durch oberflächige Oxydierung von Aluminiumformlingen erhalten werden. Diese Aluminiumoxydschichten tragenden Aluminiumformkörper sind jedoch als Kontaktträger bei solchen Reaktionen ungeeignet, bei denen die Reaktion bei Temperaturen über dem Schmelzpunkt des Aluminiums vorgenommen werden muß.

In diesen Fällen verwendet man ein Aluminium, das durch Oxydieren von dünnen, etwa 15—25μ starken Aluminiumfolien erhalten wird[23]). Infolge der dünnen Schichtdicke werden diese Folien in ihrem gesamten Querschnitt in Aluminiumoxyd übergeführt.

Von definierten Tonerden hat man das γ-Aluminiumoxyd als Träger für hitzebeständige Katalysatoren vorgeschlagen. Nach A. E. und O. A. Beck[24]) erhält man einen adsorptionsfähigen Erdalkali-γ-Aluminiumoxyd-Kontakt durch Imprägnieren eines adsorptionsfähigen γ-Aluminiumoxyds mit 1—10% einer Erdalkalimetallverbindung, die durch Erhitzen auf eine Temperatur von 950—1250° in das Oxyd übergeführt werden kann.

An Stelle der Erdalkaliverbindungen kann man nach den gleichen Forschern[25]) zur Imprägnierung eine Alkalimetallverbindung verwenden und das Gemisch wenigstens 3 Stunden auf 800—1400° erhitzen.

Gewöhnlich verwendet man aber als Träger für Metalloxyde die nach verschiedenen Verfahren hergestellt-Tonerdegele. Die katalytische Aktivität dieser Metalloxyd-Tonerdegel-Kontakte hängt dabei vielfach von der Art der Bereitung des Tonerdegels ab.

So eignen sich nach W. v. Füner und W. Simon[26]) als Träger für Oxyde der Metalle der sechsten Gruppe des periodischen Systems, wie z. B. Molybdän oder Wolfram, zweckmäßig zusammen mit Oxyden der Eisengruppe aktive Tonerden, die durch Fällung aus Aluminiumsalz- oder Aluminatlösungen, peptisierendes Behandeln des Niederschlags und Trocknung hergestellt werden.

Geht man von Aluminatlösungen aus, so wird aus diesen das Tonerdegel durch Fällung mit Säure bis zu einem p_H-Wert unter 7 gefällt, das Alkali ausgewaschen, der Niederschlag einer peptisierenden Behandlung unterworfen und auf etwa 450—500° erhitzt.

Diese Metalloxyd-Kontakte sind besonders wirksam, wenn sie auf 100 Teile Tonerde etwa 5—40 Teile, zweckmäßig 10—30 Teile eines Oxyds von Wolfram, Molybdän, Chrom oder Vanadin und 0,5—10 Teile, insbesondere 1—6 Teile eines Oxyds eines Metalls der Eisengruppe, insbesondere Nickel oder Kobalt enthalten.

Nach Angaben der gleichen Forscher[27]) ist es besonders vorteilhaft, als Katalysatorträger für Oxyde der vorbeschriebenen Art und Zusammensetzung Tonerdegele zu verwenden, die durch Ausfällen von Tonerdehydrat aus einer Aluminiumsalzlösung bei Temperaturen oberhalb 80° und einem p_H-Wert zwischen etwa 7 und 10 und nachträgliches Erhitzen hergestellt sind.

An Stelle des vorbeschriebenen Tonerde-Trägers kann man nach W. v. Füner und O. Göhre[28]) ein auf

[23]) DRP. 732234, Vereinigte Aluminiumwerke A. G.
[24]) E. P. 571352, Shell Development Co.
[25]) E. P. 572110, Shell Development Co.
[26]) DBP. 801395, Badische Anilin- u. Soda-Fabrik.
[27]) DBP. 814138, Badische Anilin- und Soda-Fabrik.
[28]) DBP. 814293, Badische Anilin- und Soda-Fabrik.

gleiche Weise bereitetes Tonerdegel verwenden, welches während oder nach seiner Herstellung Kieselsäure oder ein Silikat in einer Menge von 1—30%, zweckmäßig 3—20%, insbesondere 5—10% enthält.

Als Träger für Oxyde von Schwermetallen der fünften oder achten Gruppe des periodischen Systems kann man ferner nach W. v. Füner und O. Göhre[29]) eine aktive Tonerde verwenden, die man erhält, wenn man aus Aluminiumsalzlösungen mit Alkalilauge in Gegenwart wasserlöslicher Verbindungen zweiwertiger Metalle, insbesondere solchen aus der zweiten Gruppe des periodischen Systems, Aluminiumhydroxyd fällt, trocknet, zweckmäßigerweise formt und erhitzt. Die Tonerdegele werden während oder nach ihrer Herstellung mit einer kleinen Menge, zweckmäßig bis zu etwa 30%, Kieselsäuregel oder eines wasserunlöslichen Silikats versetzt.

Man läßt z. B. eine Lösung von Aluminiumnitrat und Zinknitrat, die die Metalloxyde im Gewichtsverhältnis 9 Teile Aluminiumoxyd zu 1 Teil Zinkoxyd enthält, gleichzeitig mit verdünnter Natronlauge (etwa 12%ig) unter Rühren in ein Fällgefäß einfließen und regelt den Zufluß der Lauge so, daß das Filtrat der abfiltrierten Fällung etwa $^1/_{200}$ normal, bezogen auf Natriumhydroxyd, bleibt. Letztere wird mit ammoniakhaltigem, etwa 0,1%igem, Wasser gewaschen. Hierzu wird eine Kieselsäuregallerte, die aus Wasserglaslösung erzeugt und alkalifrei gewaschen ist, gegeben und eine intensive Vermischung vorgenommen. Die Mischung wird dann getrocknet; sie besteht aus 72% Tonerde, 20% Kieselsäure und 8% Zinkoxyd. Sie wird mit Ammoniummolybdatlösung und dann mit Nickelazetatlösung getränkt, getrocknet, zu Pillen gepreßt und kalziniert. Sie enthält sodann 10% Molybdänoxyd und 3% Nickeloxyd.

Die auf den vorbeschriebenen Trägern niedergeschlagenen Metalloxyde bzw. Metalloxydgemische kommen hauptsächlich bei der Verbesserung von Kohlenwasserstoffölen, insbesondere bei der Hydrierung bei gewöhnlichen oder erhöhten Drucken, z. B. der raffinierenden, aromatisierenden oder spaltenden Druckhydrierung von Kohlenwasserstoffölen in Betracht. Auch zur Dehydrierung, Reformierung, Polymerisation und Isomerisierung von Kohlenwasserstoffölen, insbesondere von Benzin, sind sie geeignet.

Vor dem Beladen der Tonerdegele mit Metallverbindungen werden erstere mitunter einer Vorbehandlung unterworfen.

So erhitzen z. B. J. G. King und M. A. Matthews[30]) das Tonerdegel vorher auf eine Temperatur von 450 bis 650°.

Die Firma Standard Oil Development Co.[31]) reinigt die als Träger dienende Tonerde der Zusammensetzung $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ mit Essigsäure, um den Natriumoxydgehalt von etwa 1 auf 0,2% herabzusetzen.

Dieser Kontakt wird mit Ammoniummolybdatlösung beladen. Dabei wird die Menge dieser Lösung so bemessen, daß der fertige Kontakt etwa 8% Molybdänoxyd enthält. Die beladene Tonerde wird getrocknet und bei 620—650° getrocknet.

Diesem Kontakt setzt man etwa 31 Gew.%, bezogen auf Tonerde, Kaolin zu, mischt, feuchtet an, verformt, trocknet und aktiviert wieder bei 620—650°.

R. I. Stirton[32]) verwendet wieder zur Dehydrierung von Kohlenwasserstoffen oder zum Reformieren oder Aromatisieren von Benzinen eine aktivierte Tonerde, die durch Zusatz von 1—15% Aluminiumorthophosphat stabilisiert, und auf der 1—15% eines Schwermetalloxydes niedergeschlagen sind.

Katalysatoren, die besonders für Reformierungsreaktionen geeignet sind, sollen im allgemeinen 79 bis 93% Tonerde, 2—8% Aluminiumphosphat und 5—13% eines Schwermetalloxyds, z. B. Molybdänoxyd, enthalten.

Hydrierungskatalysatoren bestehen wieder z. B. aus 35—94% Tonerde, 1—15% Aluminiumorthophosphat und 5—50% Kobaltmolybdat.

Man erhält diese Katalysatoren, wenn man zu Aluminiumhydroxyd Ammoniumphosphat und eine wässerige Lösung von Aluminiumnitrat zusetzt, den Niederschlag filtriert und 2 Stunden an der Luft auf 500° erhitzt.

400 g des Reaktionsproduktes mit einem Gehalt von 1,2% Aluminiumphosphat werden nach dem Zerkleinern mit einer Lösung von 35 g Ammoniumbichromat in 300 ccm dest. Wassers versetzt und liefern nach dem Trocknen und Erhitzen des Niederschlags auf 500° einen Kontakt mit 5% Chromoxyd und 1,1% Aluminiumorthophosphat.

W. A. Bailey und Cl. W. Bittner[33]) verwenden als Träger für Oxyd-Kontakte eine mit Kieselsäure stabilisierte Tonerde, die in folgender Weise hergestellt wird:

Aus einer normalen Natriumaluminatlösung wird mit n-Schwefelsäure bei einem p_H-Wert von 9,1 ein Tonerdegel gefällt und dieses 1 Stunde bei Raumtemperatur stehengelassen. Darauf wird das Gel abfiltriert und von Sulfationen freigewaschen. Das gewaschene Gel wird mit einer Kaliumsilikatlösung angerührt und überschüssiges Kaliumhydroxyd zugegeben. Die Silikatmenge entspricht etwa der stöchiometrischen Menge basischen Aluminiumsulfats, welches bei dem p_H-Wert von 9,1 gebildet wurde. Der entstandene Brei wird filtriert, mit dest. Wasser gewaschen, getrocknet und bei 500° kalziniert.

Das erhaltene stabilisierte Aluminiumoxyd wird mit einer konz. Lösung von Borsäure unter Kochen imprägniert, danach getrocknet und 3 Stunden auf 500° erhitzt.

Der erhaltene Katalysator enthält 23% Boroxyd, 4,11% Kieselsäure und 0,44% Schwefelsäure. Er dient zum Spalten, Dehydrieren, Oxydieren, Isomerisieren von Kohlenwasserstoffen.

Die Beladung der Tonerdegele mit Metalloxyden kann nach verschiedenen Verfahren erfolgen. Gewöhnlich geht man von verdünnten Lösungen von Verbindungen der Oxyde bildenden Metalle aus.

Die Menge und Konzentration der zur Imprägnierung der Tonerdegele benützten Metallsalzlösungen hängt vielfach von der Menge der niederzuschlagenden Metalloxydmengen ab.

Zur Herstellung eines zur Umwandlung von Kohlenwasserstoffen geeigneten Tonerdegel-Kontaktes schlagen E. T. Laying und S. Goldwasser[34]) auf das Tonerdegel eine kleine Menge Chromoxyd nieder.

400 g Chromsäure werden in dest. Waaser gelöst, so daß 1500 ccm Lösung erhalten werden. Mit dieser Lösung werden 1500 g aktive Tonerde von 8—14 Maschengröße bei 35 mm Druck getränkt. Dieses Verfahren wird zweimal bei vermindertem Druck von 20 und 10 Millimeter Quecksilberdruck wiederholt. Nach Entfernung der überschüssigen Lösung wird mehrere Tage an der Luft getrocknet und danach 1 Stunde bei 650° in einem Muffelofen erhitzt, wobei Chromoxyd gebildet wird. Der Kontakt enthält Chromoxyd und Tonerde im Verhältnis von 1:9.

[29]) DBP. 801511, Badische Anilin- und Soda-Fabrik.
[30]) E. P. 410771, J. G. King und M. A. Matthews.
[31]) E. P. 599920, Standard Oil Development Co.
[32]) A. P. 2440236, Union Oil Co. of California.
[33]) A. P. 2398610, Shell Development Co.
[34]) A. P. 2392348, M. W. Kellog Co.

Man kann auch derart verfahren, daß man das getrocknete Tonerdegel mit einer Lösung von Ammoniumbichromat tränkt und nach dem Trocknen und Zersetzen des Bichromats mit einer Lösung von Aluminiumnitrat tränkt und trocknet.

Die Kontakte eignen sich zur Umwandlung von Kohlenwasserstoffen.

Zur Imprägnierung von Tonerdegel kann man nach F. Stöwener[a]) neutrale oder basische Chromsalzlösungen verwenden. P. W. Reynolds, A. W. C. Taylor und G. M. Bremner[b]) benützen zur Imprägnierung der wasserhaltigen aktiven Tonerde Ammoniumchromat oder -bichromatlösungen, aus denen durch Erhitzen das Chromoxyd auf dem Tonerdegel abgeschieden wird.

Metalloxydhaltige Tonerde-Katalysatoren, die ebenfalls zur Umwandlung von Kohlenwasserstoffen Verwendung finden, stellen G. M. Webb und M. A. Smith[35]) wieder durch Imprägnierung der Tonerden mit konzentrierten Lösungen der Metallsalze und Zusetzen von Ammoniumsalzen her. Der Trockenrückstand wird dann bei etwa 750° kalziniert, wobei die Metallsalze in Oxyde umgewandelt werden.

Zum Beladen kann die aktive Tonerde sowohl in pulverförmiger als auch in fein- oder grobkörniger Form vorliegen.

Einen zum Reformieren von Kohlenwasserstoffölen geeigneten Kontakt erhält man z. B., wenn man das bei der Hydrolyse von Aluminiumalkoholaten erhaltene Tonerdegel nach dem Trocknen bei 120° pulverisiert und dann mit einer Ammoniummolybdatlösung imprägniert[36]). Nach neuerlichem Trocknen bei 120° wird der Kontakt bei 450° aktiviert. In gleicher Weise kann man einen Wolfram- oder Vanadin-Tonerdegel-Kontakt erhalten.

Von pulverförmiger Tonerde geht auch die Firma N. V. de Bataafsche Petroleum Mij.[37]) aus, die diese mit einer Lösung einer Metallverbindung imprägniert und dann trocknet. Das Trocknen erfolgt unterhalb der Zersetzungstemperatur der Metallverbindung. Nach dem Trocknen wird gegebenenfalls unter Zuhilfenahme eines Bindemittels zu Formlingen, wie Kügelchen, Tabletten, Zylinderchen usw. gepreßt, und die Metallverbindungen werden durch anschließendes Erhitzen in die Oxyde übergeführt.

A. Voorhies jr.[38]) imprägniert aktive Tonerde mit einer Chromnitratlösung und formt die imprägnierte Tonerde zu Kugeln von etwa 9,5 mm Durchmesser, tränkt mit einer alkoholischen Lösung von Äthylsilikat und trocknet dann bei 93,3°. Die Konzentration und Menge der Chromnitratlösung wird so gewählt, daß der Katalysator 96% Tonerde und 4% Chromoxyd enthält.

In ähnlicher Weise arbeitet W. G. Scharmann[39]). Aktive Tonerde, der 7% Molybdänoxyd zugesetzt sind, wird in Form einer Paste zu Kügelchen geformt, die dann getrocknet und in einem elektrischen Muffelofen 2 Stunden lang auf 648° erhitzt werden.

In Form von Kügelchen, Tabletten, zylindrischen oder ringförmigen Gebilden erhält man Tonerde-Metalloxyd-Kontakte, wenn man pulverförmiges Tonerdegel mit einer solchen Metallverbindung imprägniert, die beim Erhitzen in das Oxyd übergeführt wird.[40]). Die imprägnierte Masse wird dann geformt und die Metallverbindung durch Erhitzen in das Oxyd umgewandelt.

Man erhält einen Molybdänoxyd-Kobaltoxyd-Tonerdegel-Kontakt z. B. in folgender Weise:

8,3 g Ammoniummolybdat werden in 37,4 ccm Wasser gelöst. Nach dem Abkühlen werden 5,2 g Kobaltnitrat in Form einer 10%igen Lösung zugegeben und in die Lösung 69,1 g gekörnte und bei 500° aktivierte Tonerde eingerührt. Danach wird bei 120° getrocknet und gemahlen. Das erhaltene Pulver wird mit 3 Gew.% Graphit als Schmiermittel gemischt und zu zylindrischen Körpern von 5 mm Durchmesser und 4 mm Höhe geformt und anschließend langsam bis auf 370° in einem Stickstoffstrom 2 Stunden erhitzt.

Einen gekörnten Molybdän-Tonerde-Kontakt erhält man nach M. W. Tamele, V. C. Irvine und J. V. Mahar[41]) auch, wenn man von einer alkalisalzfreien Tonerde von 2—8 Maschengröße und 5—14% Wasser ausgeht.

Zur Bereitung wird krist. Aluminiumhydroxyd, das aus einer Natriumaluminatlösung erhalten wurde, mit einer 0,1-molaren Lösung von Aluminiumnitrat bei Zimmertemperatur gewaschen, bis der Natriumgehalt von 0,33% auf 0,07% gesunken ist. Darauf wird mit Wasser gewaschen, getrocknet und 5 Stunden bei 700° erhitzt, wobei das Aluminiumoxyd größtenteils in die γ-Form übergeht. Es wird darauf mit einer überschüssigen Lösung von Ammoniummolybdat bei Raumtemperatur etwa 5 Stunden lang behandelt und danach bei 120° getrocknet und dann 2 Stunden bei 500° erhitzt, wobei das Molybdänoxyd gebildet wird.

Der Katalysator enthält 6,09 %Molybdänoxyd, d. h. er ist mit $2{,}7 \cdot 10^{-4}$ bis $3{,}5 \cdot 10^{-4}$ g Molybdänoxyd je Quadratmeter Oberfläche beladen. Er dient zum Dehydrieren von Kohlenwasserstoffen, Dehydroisomerieren und Hydrieren von organischen Verbindungen.

Kugelförmige Metalloxyd-Tonerdegel-Kontakte, wie z. B. Molybdänoxyd-Tonerdegel-Kontakte kann man nach dem von H. T. Brown[42]) entwickelten Verfahren erhalten, wenn man Chromsalz- oder Ammoniummolybdatlösungen enthaltende Tonerdegele verarbeitet.

Auf Tonerdegelen kann man, wie den bereits mitgeteilten Beispielen entnommen werden konnte, auch mehrere Metalloxyde niederschlagen.

So verwenden z. B. P. C. Nahin und H. C. Huffman[43]) zum Spalten, Dehydrieren, Hydrieren, Reformieren oder Entschwefeln von Kohlenwasserstoffen einen Tonerdegel-Kontakt, der als Metalloxyde Kobalt- und Molybdänoxyd enthält.

Als Träger ist eine Tonerde geeignet, die aus etwa 92—97% Aluminiumoxyd und 8—3% Kieselsäure besteht.

Dieser Träger wird mit einer Lösung eines Metallsalzes der achten Gruppe des periodischen Systems, wie z. B. Kobalt, und der linken Gruppe der sechsten Gruppe des periodischen Systems, wie z. Molybdän, in 5—15-molarer Ammoniaklösung beladen.

Das Molverhältnis von Ammoniak zu Kobalt soll dabei etwa das Zweifache der Ionenladung des Kobalts betragen. Nach erfolgter Imprägnierung wird bei 50 bis 200° getrocknet und bei 400—700° zur Bildung der Oxyde kalziniert. Der fertige Kontakt soll beispielsweise 9—12% an Kobalt- und Molybdänoxyd enthalten, wobei das Verhältnis von Kobaltoxyd zu Molybdänoxyd wie 0,8 bis 1,5 zu 1 sein soll.

In gleicher Weise kann man auf Tonerdegel neben einem Metalloxyd noch ein Metall aufbringen bzw. zur Abscheidung bringen.

Nach R. M. Roberts, F. T. Eggertsen und B. S. Greensfelder[44]) erhält man einen Katalysator für die

[a]) DRP. 740634, I. G. Farbenindustrie A. G.
[b]) A. P. 2420563, Imperial Chemical Industries Ltd.
[35]) A. P. 2406646, Universal Oil Products Co.
[36]) DBP. 820893, Standard Oil Development Co.
[37]) F. P. 967256, N. V. de Bataafsche Petrolum Mij.
[38]) A. P. 2243404, Standard Oil Development Co.
[39]) A. P. 2400025, Standard Oil Development Co.
[40]) F. P. 967256, N. V. de Bataafsche Petroleum Mij.
[41]) A. P. 2454724, Shell Development Co.
[42]) A. P. 2453084, Socony Vacuum Oil Co.
[43]) A. P. 2510189, Union Oil Co. of California.
[44]) A. P. 2498709, Shell Development Co.

Aromatisierung von Kohlenwasserstoffen, zur Dehydrierung von Hydroaromaten, zur Zyklisierung von Paraffin- und Olefinkohlenwasserstoffen oder dehydrierenden Isomerisierung von nicht sechsringigen Naphthenen in folgender Weise:

Man imprägniert aktive Tonerde, besonders aktives Tonerdegel mit Kupfer- oder Zinknitrat, so daß der Träger 2—12% dieser Metalle aufnimmt. Man kalziniert dann bei 500—850°, imprägniert dann mit Ammoniummolybdat, entsprechend 4—20% Molybdänoxyd, und führt das Molybdat in das Oxyd über.

Eine weitere Möglichkeit, Metalloxyde auf Tonerdegel aufzubringen, besteht darin, daß man die Metalloxyde oder Metallverbindungen, die in Oxyde übergehen, durch Sublimation auf den Tonerdegel-Träger aufbringt. Beim Auftragen von Metallverbindungen müssen diese z. B. durch Erhitzen in die Oxyde umgewandelt werden.

Nach diesem von R. L. Parker[45]) ausgearbeiteten Verfahren kann man auf die aktive Tonerde Molybdänoxyd bzw. Chromoxyd auftragen.

Die Sublimation von Molybdänsäure auf Tonerde wird z. B. bei 700° in etwa 3 Stunden vorgenommen.

Die Kontakte zeichnen sich durch hohe Aktivität bei der hydrierenden Reformierung besonders durch hohe Ausbeuten an gebildetem Toluol aus Benzin aus.

4. *Mit Metalloxyden*

Metalloxydhaltige Tonerde-Kontakte können schließlich auch dadurch erhalten werden, daß man die Metalloxyde den Aluminiumsalzen oder Tonerdesolen zusetzt und diese in Tonerdegele überführt.

So lassen sich nach dem bereits erwähnten Verfahren von W. J. Mattox[46]) metalloxydhaltige Tonerden erhalten, wenn man zersetzliche Aluminiumsalze, z. B. Aluminiumsulfat, in Anwesenheit von Metalloxyden schmilzt und erstere, gegebenenfalls durch weiteres Erhitzen, in Tonerde überführt.

[45]) A. P. 2499255, Union Oil Co. of California.
[46]) A. P. 2438569, Universal Oil Products Co.

Die Metalloxyde können auch dem Tonerdesol bzw. dem Aluminiumhydroxyd zugesetzt werden.

Einen Boroxyd enthaltenden Tonerdegel-Kontakt erhält man z.B., wenn man der bei der Hydrolyse von Aluminiumalkoholaten erhaltenen Tonerdedispersion Boroxyd zusetzt, das Gemisch bei 120° trocknet und dann bei 450° aktiviert[47]).

In ähnlicher Weise verfährt Ll. Heard[48]). Einem Aluminiumhydroxydsol wird Borsäure zugesetzt und das Tonerdesol in bekannter Weise aufgearbeitet.

Zur Herstellung eines aus Tonerdegel und Boroxyd bestehenden Spaltkatalysators geht Wm. A. Bailley jr. von einer Lösung von Aluminiumchlorid oder einem anderen wasserlöslichen Aluminiumsalz aus und fällt daraus mit wässeriger Ammoniaklösung das Tonerdegel. Das abgetrennte Gel wird mit 0,1—1,0% Natriumoxyd in Form von Natriumhydroxyd, Natriumnitrat, Natriumsulfat oder Natriumazetat versetzt und danach Boroxyd zugesetzt. Das Gemisch wird bei 316—593° kalziniert. Der Boroxydgehalt schwankt zwischen 8 und 10%, der Alkalimetalloxydgehalt zwischen 0,1 bis 1,0%.

Nach dem gleichen Prinzip stellt F. Stöwener[50]) einen Zinkoxyd enthaltenden Tonerdegel-Kontakt her.

Ausgehend von dem nach dem DRP 742304 erhaltenen Aluminiumhydroxydsol, das im Liter 70 g Aluminiumoxyd enthält und unter Peptisation mit Salpetersäure hergestellt wurde, werden 300 Liter mit 400 kg Zinkoxydpulver in der Kugelmühle bis zur Erzielung einer homogenen Paste gemahlen, sodann auf Bleche gestrichen, einige Zeit sich selbst überlassen und dann bei 300—400° getrocknet. Die Masse wird auf die gewünschte Korngröße zerkleinert, mit etwas Ammoniak enthaltendem Wasser gewaschen und erneut bei 150—400° getrocknet.

Die harten Körner, die zu 95% aus Zinkoxyd und zu etwa 5% aus Aluminiumoxyd bestehen, sind als Katalysatoren zur Herstellung von Azeton aus Azetylen und Wasserdampf geeignet.

[47]) DBP. 820893, Standard Oil Development Co.
[48]) A. P. 2449847, Standard Oil Co.
[49]) A. P. 2377744, Shell Development Co.
[50]) DRP. 745752, I. G. Farbenindustrie A. G.

Bücherbesprechungen

Colloid Science. Bd. II: Reversible systems. Von H. R. Kruyt-Utrecht. XIX, 753 Seiten mit zahlr. Abb. (New York, Amsterdam, London und Brüssel 1949, Elsevier Publishing Comp. Inc.) Preis fl. 38.50.

Beim Studium dieses ausgezeichneten Buches bedauert man es außerordentlich, daß nicht auch der erste Band vorliegt. Wenn er nämlich das beachtliche Niveau des zweiten Bandes zeigt, dann dürfte das gesamte Werk nach Ansicht des Referenten wohl erstmalig eine geschlossene Darstellung der Kolloidwissenschaft nach dem heutigen Stande bringen. Es sieht so aus, als ob in dem vorliegenden Buch mit der übertriebenen, bei so manchen anderen Lehrbüchern der Kolloidchemie vorherrschenden, das Stoffliche in den Hintergrund drängenden Systematik gebrochen wird. Dadurch aber — so möchte man meinen — begibt sich die Darstellung der Materie nicht von vornherein praktisch aller Möglichkeiten. Die Stoffeinteilung, die hier getroffen wird, beruht auf folgender Erklärung: Die Kolloidwissenschaft beschäftigt sich mit zwei Hauptgruppen von Solzuständen.

1. Der Solzustand stellt keinen Gleichgewichtszustand vor; die Sole verändern sich beständig in Richtung der Flockung. Dieser Fall ist charakteristisch für die lyophoben Sole. Sie sollen im ersten Band behandelt werden.
2. Der Solzustand stellt ein Gleichgewicht vor, das sich, ausgehend von dem reinen Kolloid und einem geeigneten Lösungsmittel, spontan einstellt. Das gelöste Kolloid bildet insofern eine echte Lösung, als die Moleküle selber oder aber Aggregate von ihnen in der Lösung vorliegen. Derartige Sole werden in dem hier zur Diskussion stehenden zweiten Band behandelt. Eine weitere Unterteilung in makromolekulare Kolloide und Assoziationskolloide wird vorgenommen.

Sieben Wissenschaftler von Ruf (H. R. Kruyt, H. L. Booy, H. G. Bungenberg de Jong, J. J. Hermans, P. H. Hermans, R. Houwink und J. Th. G. Overbeek) haben sich zusammengefunden, in 14 Abschnitten unsere derzeitigen Kenntnisse auf dem Gebiete der Chemie und physikalischen Chemie der makromolekularen Stoffe zusammenfassend darzustellen. Die einzelnen Abschnitte des Buches:

I. Ein Überblick über die in diesem Buch abgehandelte Materie.
II. Bildung und Struktur der Makromoleküle.
III. Die Thermodynamik langer Kettenmoleküle.
IV. Die physikalischen Eigenschaften statistisch geknäulter langer Kettenmoleküle.

V. Die Bestimmung des Molekulargewichts von Makromolekülen.
VI. Makromolekulare Sole ohne Elektrolytcharakter.
VII. Makromolekulare Sole mit Elektrolytcharakter.
VIII. Kristallisation, Koazervation und Flockung.
IX. Die Ladung der Kolloide, Äquivalentgewicht und spezifische Eigenschaften ionisierter Gruppen.
X. Komplexe kolloide Systeme.
XI. Die Morphologie von Koazervaten.
XII. Die Gele.
XIII. Feste makromolekulare Systeme mit nur einer
XIV. Assoziationskolloide. [Komponente.

Was an dem Buch so besonders gefällt, ist die ausführliche und klare Beschreibung des Phänomenologischen, ist ferner die Tatsache, daß ein überaus umfangreiches experimentelles Material bearbeitet worden ist und diskutiert wird, so daß man tatsächlich einen ausgezeichneten Gesamtüberblick über die Forschungsergebnisse auf dem Gebiete der makromolekularen Chemie und Physik erhält. Es bedarf keiner besonderen Erwähnung, daß dieses Buch jedem als Lektüre zur Unterrichtung und zum Nachschlagen empfohlen werden muß.

W. Scheele-Hannover.

Biologische Physikochemie. Eine Einführung für Biologen und Mediziner. Von Hans Netter-Kiel. 325 Seiten. (Potsdam 1950, Akadem. Verl. Ges. Athenaion.) Preis: 10.50 DM.

Das 325 Seiten starke Werk, ein Beitrag zum Handbuch der Biologie, soll nach dem Vorwort wesentliche Begriffe aus der physikalischen Chemie dem Biologen zugänglich machen. Es ist eingeteilt in Statik und Dynamik. Bei der Sonderstellung des Wassers beginnend, übergehend zu Diffusion und Osmose und weiter zu den starken und schwachen Elektrolyten gelangt der Verf. zu den Kolloiden. Im Teil 2 „Dynamik" werden nach dem Erläutern des 1. und 2. Hauptsatzes die physikalisch-chemischen Grundlagen biologischer Vorgänge erklärt. Es folgen Betrachtungen über Entropie, Kinetik, Steuerung und die dynamische Organisation der Zelle. Im Anhang finden sich Formeln und die Literatur.

Bescheidenheit hat den Verf. im Untertitel eine Einführung ankündigen lassen, aber man findet mehr darin. Eine große Menge von Tatsachen ist kritisch betrachtet und wohl geordnet, so daß es für den Anfänger nicht immer leicht sein wird, aber er findet darin einen guten theoretischen Leitfaden für seine praktischen Arbeiten. Der Nichtbiologe sieht den derzeitigen Stand der biologischen Physikochemie.

H. Thiele-Kiel.

Lackkunstharze. Von Hans Wagner-Stuttgart und Hans Sarx-Köln. 3. Aufl., 255 Seiten mit 11 Abb. (München 1950, Carl Hanser Verlag.) Preis: brosch. DM 16.—, geb. DM 18.50.

Die dritte Auflage der „Lackkunstharze" von Wagner-Sarx weist eine wesentliche Verbesserung und Ergänzung der vorangegangenen auf. Das Buch zeichnet sich durch eine außerordentliche Klarheit aus. Zum Verständnis des Charakters der Harze als Lackrohstoffe schickt der Verfasser dem Buch einen kurzen Überblick über allgemeine physikalische und chemische Eigenschaften der Lackkunstharze voraus, die sich aus dem chemischen Aufbau ihrer Komponenten ergeben. Sehr klar und verständlich gibt der Verfasser die chemischen Vorgänge wieder, die sich beim Zustandekommen der Harze abspielen. Leider fehlt in der einschlägigen Literatur eine kurze Zusammenfassung über die technische Produktion der Lackkunstharze; ein solches Werk wäre eine notwendige Hilfe beim Unterricht der Anstrichtechnik. Das ginge natürlich über den Rahmen der Aufgabenstellung des Verfassers hinaus, aber dafür hat der Verfasser durch kurze Umrisse über den Einsatzbereich der einzelnen Lackkunstharze eine Brücke zwischen Theorie und Praxis geschlagen.

Wenn das Buch auch vorwiegend für einen Chemiker gedacht ist, so kann es durch seine außerordentlich klare Darstellungsweise auch jedem Chemotechniker von Nutzen sein.

Daß dieses Buch so vollkommen gelungen ist, dürfte zum Teil darauf zurückzuführen sein, daß der Verfasser einige Kapitel von ebenso maßgeblichen Fachkollegen hat bearbeiten lassen. Dank den obenerwähnten Vorzügen liest sich das Buch leicht und man wird dabei nicht müde. Es ist wirklich ein wertvoller Beitrag zur Anstrichliteratur und ist jedem auf das wärmste zu empfehlen, der sich mit der Anstrichtechnik befaßt. Für ein so gelungenes Werk sei dem Verfasser unser Dank und unser Glückwunsch gesagt.

K. Wekua-Berlin

Das Polarisationsmikroskop. Eine Einführung in die mikroskopische Untersuchungsmethodik durchsichtiger kristalliner Stoffe für Mineralogen, Petrographen, Chemiker und Naturwissenschaftler im allgemeinen. Von C. Burri-Zürich. 308 Seiten mit 168 Abb. und 4 Tafeln. (Basel 1950, Verlag Birkhäuser.) Preis: brosch. Schw. fr. 29.95, geb. Schw. fr. 34.10.

Verf. hat uns ein durch Klarheit, Zuverlässigkeit und pädagogisches Geschick ausgezeichnetes Buch beschert, das sich vornehmlich an denjenigen wendet, der die Optik kristalliner Stoffe im Polarisationsmikroskop untersuchen will, also den Mineralogen und Chemiker. Wenn im Untertitel auch „Naturwissenschafter im Allgemeinen" als Benutzer des Buches erwähnt werden, so muß doch für den Kolloidchemiker und den Biologen betont werden, daß die für diese Gebiete spezifischen Begriffe der Form- und Eigendoppelbrechung und die hier wichtigen Methoden der Imbibition und der dichroitischen Färbung nicht behandelt werden. Trotzdem wird für das Einarbeiten in die allgemeine Optik anisotroper Körper und für die Handhabung des Polarisationsmikroskops Burris Buch auch diesen Kreisen sehr nützlich sein. Die Gliederung des Werkes ist folgende: A. Grundbegriffe der Kristalloptik (Natur des Lichtes, Zusammensetzung von Schwingungen, Gesetze der Lichtausbreitung in isotropen und anisotropen Medien, dann die optische Indicatrix und ihre Anwendungen); B. das Mikroskop (Abbildungsvorgang, Mikroskop im allgemeinen und Polarisationsmikroskop im besonderen, Zubehör und Nebenapparate, Herstellung mikroskopischer Präparate von kristallinen Stoffen); C. Untersuchung in natürlichem Licht (Messung von Länge, Dicke Flächenausdehnung des Objektes, Auszählen von Körnern, Winkelmessung); D. Orthoskopische Untersuchungsmethoden (Theorie und Anwendung der Interferenzerscheinungen, Messungen von Gangunterschieden, Bestimmung der Auslöschungsschiefe; E. Absorbierende Kristalle (Pleochroismus); F. Konoskopische Untersuchungsmethoden (Achsenbilder, ihre Dispersion bei optisch zweiachsigen Kristallen, Messungen im Achsenbild); G. Bestimmung der Lichtbrechung (Theorie und Anwendung des Immersionsverfahrens); H. Universal-Drehtischmethoden; J. Konstruktion und Berechnung der Auslöschungsschiefe für beliebige Flächen und Zonen zweiachsiger Kristalle. Die Anlage des Werkes ist so durchgeführt, daß zunächst der „allgemeine Fall" streng behandelt und dann auf die „speziellen Fälle" eingeengt wird. Die letzten sind aber meist in der Praxis die wichtigeren und sollten vielleicht hier und dort durch die Druckart mehr herausgehoben werden. So empfindet es z. B. Ref. störend, daß (S. 121) der Regelfall der Untersuchung zwischen gekreuzten Nicols — Objekt in Diagonallage — in Kleindruck steht. Solche Einzelheiten tun natürlich dem hohen Wert des Burrischen Buches keinerlei Abbruch.

W. J. Schmidt-Gießen

Referate

II. Chemie und Mineralogie

a) Physikalische Chemie

Rose, H. E., **Bestimmung der Beziehung „Extinktionskoeffizient—Teilchengröße" bei kugelförmigen Teilchen.** (J. Appl. Chem. **2**, 80, 1952). (8 S.)

Mittels einer Versuchsapparatur vorgenommene Versuche bestätigten die Richtigkeit der von Stratton und Houghton (Phys. Rev. **38**, 159, 1931) und Brillouin (J. appl. Phys. **20**, 1110, 1949) aufgefundenen theoretischen Gesetzmäßigkeiten. Nur eine genaue Anwendung dieser Regeln schaltet die Ungenauigkeiten aus, mit denen bis jetzt die Resultate behaftet waren. Es wurde versucht, die Fehlerquellen auszuschalten; die durch Versuche bestimmten Kurven stimmen dann mit den errechneten gut überein. Der auf die Photozelle fallende Lichtstrahl darf nur einen Konuswinkel von 1° aufweisen.

Die wiederholt verriebenen Pulver dürfen möglichst nur kugelförmig ausgebildete Teilchen aufweisen. Durch Sedimentierung müssen grobe Teilchen ausgeschieden werden. Das Auftreten von Thermoströmen muß beseitigt, Brownsche Bewegung durch Ausscheidung von Teilchen unter 1 μ möglichst ausgeschaltet werden. Ferner muß mit Suspensionen von möglichst niedriger Konzentration gearbeitet werden.

K. Steiner (Dachau)

Scheibling, G.-Straßburg, **Analyse der Polydispersität makromolekularer Lösungen.** (J. Chim. Phys. **48**, 559, 1951). ($3^1/_2$ S.)

Die Diffusion hochmolekularer Lösungen wird interferometrisch beobachtet und ausgewertet: Zwei kohärente Lichtbündel fallen an verschiedenen Stellen durch die Diffusionszelle. Die entstehende Interferenzfigur verändert sich entsprechend dem stattfindenden Konzentrationsausgleich. Die Lage der Maxima wird photoelektrisch registriert. Ihr zeitlicher Gang liefert den Diffusionskoeffizienten. Bei monodispersen Lösungen ergibt sich, falls die Konzentration nicht zu hoch ist, ein konstanter Diffusionskoeffizient. Aus der zeitlichen Änderung des Diffusionskoeffizienten im Falle polydisperser Lösungen lassen sich Aufschlüsse über die Polydispersität gewinnen. Meßergebnisse an Ovalbumin, Blutserum und Polystyrol werden mitgeteilt.

H. Corte (Mannheim)

Donnet, J. B.-Straßburg, **Viskosität einer Lösung starrer, sphärischer Teilchen.** (J. Chim. Phys. **48**, 563, 1951). ($5^1/_4$ S.)

Das Einsteinsche Viskositätsgesetz $\eta_r = 1 + 2{,}5\,\varphi$ (η_r = relative Viskosität, φ = Volumenkonzentration) wurde an einer Suspension von feinverteiltem Kohlenstoff (ca. 320 Å Durchmesser) in Wasser geprüft. Das Verhältnis $(\eta_r - 1)/\varphi$ erwies sich als konstant, insbesondere auch bei Änderungen der Temperatur und des Geschwindigkeitsgradienten. Die Konstante wurde jedoch nicht zu 2,5, sondern zu 7,8 $\pm$ 0,5 gefunden. Verschiedene mögliche Ursachen für die Größe dieses Wertes werden diskutiert. H. Corte (Mannheim)

Jung, A. M.-Straßburg, **Experimentelle Bestimmung des zweiten Virialkoeffizienten in Lösungen kettenförmiger Makromoleküle.** (J. Chim. Phys. **48**, 571, 1951). (3 S.)

Aus Messungen des osmotischen Druckes und der Lichtstreuung von Polystyrol-Lösungen wurden in bekannter Weise die zweiten Virialkoeffizienten B für verschiedene Molekulargewichte bestimmt. Die Werte für B zeigen keine eindeutige Abhängigkeit vom Molekulargewicht, dagegen systematische Unterschiede je nach der Art des benutzten Osmometers. Zur Erklärung der Streuungen werden zwei mögliche Ursachen diskutiert: 1. Durchlässigkeit der Membran gegenüber niedermolekularen Anteilen, 2. Adsorption des Hochpolymeren an der Membranoberfläche.

H. Corte (Mannheim)

Champagne, M.-Straßburg, **Translationsdiffusion von Albuminen in Lösung.** (J. Chim. Phys. **48**, 627, 1951). (5 S.)

Die von G. Scheibling entwickelte interferometrische Methode zur Beobachtung der Diffusion makromolekularer Lösungen (siehe vorstehendes Ref.) wurde zur Untersuchung von Ovalbumin, Serumalbumin und der thermischen Denaturierung dieser beiden Proteine angewandt. Das nach der Methode von Sörensen-Hoyrup präparierte Ovalbumin besteht mindestens aus zwei Komponenten, die sich im Diffusionskoeffizienten unterscheiden. Das Präparat ist bei p_H 4,5 bis 7,9 stabil; sowohl in stark saurem Milieu als auch beim Erhitzen auf 96° tritt Zersetzung ein: die Lösung wird stark polydispers. Pferdeserum erwies sich als verhältnismäßig monodispers mit geringen Anteilen höhermolekularer Aggregate. Rinderserum gab je nach Ausfällungs- und Reinigungsbedingungen schwankende Werte für den Diffusionskoeffizienten.

H. Corte (Mannheim)

Trautmann, S. und L. Ambard, **Ultrafiltration und Elektrostriktion.** (J. Chim. Phys. **49**, 220, 1952). ($5^1/_2$ S.).

Bei der Filtration verdünnter Salzlösungen durch Membranen verringert sich die Konzentration in Abhängigkeit von der Ausgangskonzentration und der Anwesenheit anderer Ionen. Eine Anzahl von Experimenten wird dadurch erklärt, daß die Ionen sich mit einer Wasserhülle umgeben, die auch für die Striktion bei Auflösung des Salzes verantwortlich ist. Je nach Art und Dichte der Ionen ist diese Haut verschieden starr und beeinflußt die Filtrationsgeschwindigkeit entsprechend. Da der Effekt nur bei Anionen beobachtet wurde, wird eine positive Aufladung der Membran angenommen.

Fr. Hock (Gießen)

Morey, D. R.-New York, **Eine kinetische Grundlage für die Ausfällung von Hochpolymeren und das „selection"-Mittel.** (J. Coll. Sci. **6**, 406, 1951). (9 S.)

Die auf fraktionierter Fällung und nephelometrischer Messung beruhende Methode zur Bestimmung der Polydispersität hochpolymerer Lösungen wird diskutiert. Der Vorgang der Ausfällung, d. i. Keimbildung und Teilchenwachstum, wird mit Hilfe von kinetischen Ansätzen analysiert. Die Analyse führt zur Definition eines neuen Molekulargewichtsmittels, genannt γ-Mittel. Dies ist das Molekulargewicht $M\gamma$ derjenigen monomolekularen Fraktion, die beim gleichen Fällungsmittelzusatz $P\gamma$ (in %) beginnende Trübung zeigt wie die polydisperse Lösung. Dieser Mittelwert hat die Form

$$M\gamma = (\Sigma \eta_i M_i^4 e^{\alpha P\gamma \log M_i})^{1/4} \cdot (\Sigma \eta_i e^{\alpha P\gamma \log M_i})^{-1/4}$$

Hierin ist α eine experimentell bestimmbare Konstante. Der Sachverhalt wird an einigen Beispielen von Gemischen zweier Fraktionen erläutert.

H. Corte (Mannheim)

Neuhaus, A.-Darmstadt, **Orientierte Kristallabscheidung** (Epitaxie). (Angew. Chem. **64**, 158, 1952). (4 S.)

Kristalle können auf einem artfremden Gitter in bestimmten Orientierungsrichtungen wachsen, wenn wenigstens eine niedrig indizierte Strukturebene des Kristalles mit der Trägerebene genügend übereinstimmt. Es wird eine historische Übersicht über die bisherige Erforschung dieser Erscheinung gegeben, die sich zunächst nur auf Ionengitter, aber später auch auf Kombinationen von Metallen, anorganischen Molekel- und Ionengittern und organischen Dipolgittern erstreckte. Neuerdings stehen Energetik und Kinetik im Vordergrund. Neben Hinweisen auf vielseitige technische Bedeutsamkeit sind zahlreiche Literaturangaben vorhanden.

Fr. Hock (Gießen)

Rust, H. H.-Hamburg, **Untersuchungen zur Klärung einiger chemischer Wirkungen des Ultraschalles.** (Angew. Chem. **64**, 162, 1952). ($1^1/_2$ S.)

Es wurde die Blaufärbung von mit CCl_4 sensibilisierter Jodkalium-Stärkelösung beobachtet. Diese trat nur im kontinuierlichen Schallfeld konstanter Frequenz auf, während mit einem Funkensender erzeugter Impulsschall auch bei viel höherer Leistung keine Wirkung hatte. Eine im Impulsschall entgaste Probe reagierte im kontinuierlichen Schall erst nach Zugabe eines Tropfens Wasser und damit von Gas. Das unterschiedliche Verhalten wird auf die mit der Ausbildung stehender Wellen verbundene Resonanzüberhöhung des Druckes in schwingenden Gasblasen erklärt, durch welche die chemische Wirkung ausgelöst wird. Bei Sättigung mit CO_2 lassen sich keine stehenden Wellen erzeugen und die Verfärbung bleibt aus.

Fr. Hock (Gießen)

Mirnik, M. und B. Tezak-Zagreb, **Die Silber-Silberjodid-Elektrode.** (Arhiv kem. **23**, 14, 1951). (8 S., kroatisch mit englischer Zusammenfassung).

Es ist bekannt, daß die Silber-Silberjodid-Elektrode, die oft zur Bestimmung der Eigenschaften der kolloiden Silberjodid-Systeme gebraucht wird, eine beträchtliche Zeit benötigt, bis ein Gleichgewichtspotential erreicht wird, besonders bei kleinen J'- oder Ag'-Aktivitäten (p_J und $p_{Ag} > 5-6$). Die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung hängt von verschiedenen Faktoren ab, so z. B. von der Konzentration der zuerst gemessenen Lösungen, sowie von der Reihenfolge, wenn die Lösungen gewechselt werden, weiterhin von der Art der Aufbewahrung der Elektrode zwischen den Messungen usw. Eine Elektrode, die gut reproduzierbare Resultate gibt bei einer günstigen Zeit zur Gleichgewichtseinstellung (2,5 Minuten), erhält man, wenn man die rotierende Ag-J-Elektrode mit einer dünnen Schicht Paraffin überzieht. Die Elektrode wird dreimal in eine Lösung von 1 g Paraffin in 5 ml Benzol eingetaucht und dann 10 Minuten bei 105° getrocknet. So präparierte Elektroden behalten ihre Eigenschaften auch mehrere Monate bei, wenn sie nach jeder Messung 20 Minuten rotierend in Wasser gewaschen und nachher in einer 10^{-7}-normalen NaJ-Lösung aufbewahrt werden.

E. Matijević (Zagreb)

III. Physik, Mathematik und verwandte Wissenschaften

a) Physik

Horn, P., H. Benoit-Straßburg und G. Oster-Paris, **Untersuchung des Streulichtes bei sehr verdünnten Lösungen von optisch anisotropen Stäbchen.** (J. Chim. Phys. **48**, 530, 1951). (5 S.)

Die Debyesche Theorie wird unter Berücksichtigung der Stäbchenanisotropie erweitert. Hinweise bezüglich einer experimentellen Bestätigung der Ergebnisse werden gegeben.

G. Haase (Frankfurt-Main)

Joly, M.-Paris, **Maxwell-Effekt in kolloiden Lösungen. Starre Teilchen in polydispersen Systemen mit Wechselwirkung.** (J. Chim. Phys. **48**, 536, 1951). ($5^1/_2$ S.)

Die Theorie der Strömungsdoppelbrechung wird unter Berücksichtigung der Wechselwirkung erweitert. Messungen der Strömungsdoppelbrechung in polydispersen Systemen von Stäbchen mit Wechselwirkung erlauben, wenigstens in erster Näherung, die mittlere Teilchengröße (Teilchen maximaler Häufigkeit), den Grad der Polydispersität und die mittlere Höhe des Potentialwalles zu bestimmen, den ein Teilchen überschreiten muß, um sich um 180° um seinen Schwerpunkt zu drehen.

G. Haase (Frankfurt-Main)

Signer, R. und B. Schmidli-Bern, **Maxwell-Effekt in konzentrierten makromolekularen Lösungen.** (J. Chim. Phys. **48**, 542, 1951). ($2^3/_4$ S.)

Vorläufige Messungen über Orientierungswinkel und Doppelbrechung in Abhängigkeit vom Strömungsgradienten für Lösungen von Polystyrol und Nitrozellulose bei verschiedenen Molekulargewichten werden mitgeteilt. Die Konzentrationen waren so gewählt, daß die obere Grenze der Viskosität bei etwa 10 Poise lag. Es erscheint möglich, aus solchen Messungen Hinweise auf die Form der Makromoleküle in Lösungen und auf Veränderungen abzuleiten, die sich aus Abänderungen der Konzentration und des Strömungsgradienten ergeben.

G. Haase (Frankfurt/Main)

Heintz, E.-Straßburg, **Die Fluoreszenz der Polystyrole. I. Untersuchung der Polarisation des Fluoreszenzlichtes von Polystyrolen unter Einwirkung eines Fluoreszenzinhibitors.** (J. Chim. Phys. **48**, 545, 1951). ($6^1/_2$ S.).

Bezüglich der Polarisation folgen die Polystyrole dem gleichen Gesetz wie die Styrole mit der gleichen Grundpolarisation (Perrin). Besonders aus dem Studium der Inhibitionskonstanten scheint zu folgen, daß die Polystyrolmolekeln aus Fluoreszenzzentren bestehen, die von den Monomerelementen gebildet werden. Der Inhibitor löscht nicht das Makromolekül als Ganzes aus sondern nur eines oder wenige der Fluoreszenzzentren.

G. Haase (Frankfurt/Main)

Roesler, C. F.-Graz, **Über die Ausscheidung von Gasen aus laminar bewegten Flüssigkeiten.** (Z. ang. Phys. **3**, 376, 1951). (3 S.)

Bewegungen einer Flüssigkeit erleichtern und beschleunigen die Ausscheidung eines Gases, mit welchem die Flüssigkeit übersättigt ist. Z. B. wird die Schaumbildung in Gleitlagern wahrscheinlich durch rasche Gasausscheidung infolge Flüssigkeitsbewegung verursacht. Verf. zeigt, daß der Einfluß laminarer Bewegungen auf die Gasausscheidung erklärt werden kann, wenn der Transport durch Konvektion und das Zerreiben größerer Blasen durch Zähigkeitskräfte berücksichtigt wird. Eine überschlägige Rechnung ergibt, daß bei hohen Schergeschwindigkeiten das überschüssige, gelöste Gas innerhalb einer sehr kurzen Zeitspanne (Sekunden) ausgeschieden wird.

F. Peters (Hagen)

Rust, H. H. und P. Pilz, Hamburg, **Die Wirkkomponenten der Ultraschallerzeugung mit Hilfe von ferromagnetischen Sedimenten.** (Z. ang. Phys. **3**, 379, 1951). (3 S.)

Zur Untersuchung der Ultraschallerzeugung mittels Volumenmagnetostriktion wurden Messungen des Volumeneffektes ferromagnetischer Pulver vorgenommen. Einige Carbonyleisensorten zeigten sich als besonders brauchbar für die Ultraschallerzeugung. Siliziumhaltige, ferromagnetische Pulver wiesen einen besonders großen Effekt auf. Oerstit 400 besitzt einen Volumeneffekt gleicher Größe wie die brauchbaren Carbonyleisenpulver.

F. Peters (Hagen)

IV. Grenzflächenforschung

a) Adsorption, Chromatographie

Gaudin, A. M. und C. S. Chang-Cambridge, Mass., **Adsorption von Barium- und Lauration aus wäßriger Lösung durch Quarz.** (Mining Engineer. **1952**, 193). (9 S.)

Durch Messung der β-Strahlung radioaktiver Markierungsatome Ba^{140} und C^{14} wurde die Adsorption von Ba^{++}- und Lauration an Quarzoberflächen aus wäßriger Lösung verfolgt. Bei beiden ist die Adsorption eine Funktion der Konzentration. Aber während die Adsorption der Ba^{++}-Ionen mit dem p_H der Lösung gleichmäßig ansteigt, ist die von Lauration im Bereich von p_H 8,8—11,4 unabhängig vom p_H. Bei gleichzeitiger Einwirkung beider steigt die Adsorption des Laurations mit steigender Konzentration der Ba^{++}-Ionen an. Laurat-Adsorption gestattet in Abwesenheit von Ba^{++}-Ion keine Flotation von Quarz, wohl aber bereits dann, wenn eine nur 26% einer kompletten monomolekularen Ba^{++}-Adsorptionsschicht umfassende Schicht etwa 5% Lauration enthält.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Bartell, F. E., T. L. Thomas und Ying Fu-Ann Arbor, Michigan, **Thermodynamik der Adsorption aus Lösungen. IV.** (J. Phys. Coll. Chem. **55**, 1456, 1951). ($6^1/_2$ S.)

Die Adsorption aus Lösungen ist nicht nur wegen der exothermen Wärmetönung sondern auch wegen des löslichkeitsabhängigen chemischen Potentials temperaturabhängig. Bei mit steigender Temperatur sinkender Löslichkeit wirken sich diese Temperatureinflüsse entgegen, wie an wäßrigen Butylalkohollösungen gezeigt wird. Bei geringen Konzentrationen nimmt die Adsorption mit steigender Temperatur ab, bei höheren steigt sie an. Die Änderungen von freier Energie und Enthalpie werden aus der aus dem Anfangsanstieg der Isothermen bestimmten Gleichgewichtskonstanten berechnet. Im Gegensatz zur Adsorption von Gasen ist ΔH nicht größer als ΔF.

Fr. Hock (Gießen)

Elton, G. A. H., **Adsorption aus binären Lösungen vollständig mischbarer Flüssigkeiten. Teil I.** (J. A. Chem. Soc. **73**, 2958, 1951). (3 S.)

Bei Einwirkung eines festen Adsorbens auf eine binäre Lösung wird der Molenbruch durch verschieden starke Adsorption der Komponenten geändert. Da die adsorbierende Oberfläche in der Lösung immer mit Molekülen beider Komponenten bedeckt ist, muß verstärkte Adsorption einer Komponente mit Desorption der anderen verbunden sein. Aus der Betrachtung dieses Wechselspieles in einer monomolekularen Schicht wird eine Gleichung zur Berechnung der tatsächlichen Bedeckung der adsorbierenden Oberfläche aus den beobachteten Konzentrationsänderungen abgeleitet. Die Größe der Oberfläche muß bekannt sein. Die damit erhaltenen Werte für die Adsorption im System Methanol-Tetrachlorkohlenstoff-Kohle stimmen gut mit der thermodynamisch berechneten Kurve von Innes und Rowley überein.

Fr. Hock (Gießen)

Zabor, R. C. und P. H. Emmett, **Adsorption normaler Paraffine an Crackkatalysatoren.** (J. Am. Chem. Soc. **73**, 5639, 1951). ($3^1/_2$ S.)

Innerhalb eines Temperaturbereichs von 40°—530° wurden an einem $SiO_2 \cdot Al_2O_3$-Katalysator (vom Typ Houdry S-46) Adsorptionsmessungen mit n-Butan, n-Heptan und n-Hexan vorgenommen. Bis etwa 150° ist die Adsorption merklich, oberhalb dieser Temperatur jedoch so gering, daß sie praktisch vernachlässigt werden kann. So beträgt sie z. B. bei der eigentlichen Cracktemperatur (oberhalb 450°) etwa 0,005 Millimol ($\sim$ 0,1 Kubikzentimeter) je Gramm des Katalysators. Daß bei niedrigeren Temperaturen (bis etwa 250°) keine Zersetzung eintritt, wurde beim n-Butan durch spektrographische Prüfung bewiesen.

K. Steiner (Dachau)

Calvet, E.-Marseille, **Die Thermokinetik der Adsorption.** (J. Chim. Phys. **48**, 579, 1951). (3 S.)

Der zeitliche Verlauf der Wärmeabgabe bei der Adsorption wird als Thermokinetik der Adsorption bezeichnet. Besonderes Interesse beansprucht die zeitliche Wärmeabgabe bei sehr langsam verlaufender Adsorption. 3 Fälle wurden untersucht: Unlösliche Festkörper (TiO_2) zeigen eine Diskontinuität, die von der Bildung eines monomolekularen Films herrührt. Hieraus läßt sich eine Methode zur Oberflächenbestimmung gewinnen. Bei löslichen Festkörpern (Harnstoff) läßt sich das Eindringen des Lösungsmitteldampfes in das Gefüge als erster Schritt des Auflösungsvorganges (noch vor der Bildung einer flüssigen Phase) von der reinen Oberflächenadsorption experimentell abtrennen. Bei Hochpolymeren (Nitrozellulose) ist die Wärmeabgabe bis zu einer gewissen Menge aufgenommenen Lösungsmitteldampfes (Aceton) der letzteren proportional. Darüber hinaus tritt eine Diskontinuität auf, die mit der Bildung definierter Aggregate erklärt wird.

H. Corte (Mannheim)

Clelland, D. W., W. M. Cumming und P. D. Ritchie-Glasgow, **Physikochemische Studien an Stauben. — I. Über eine besonders leicht lösliche Oberflächenschicht auf silikatischen Stauben. II. Natur und Regenerierung der besonders leicht löslichen Oberflächenschicht auf silikatischen Stauben.** (Clelland, D. W. u. P. D. Ritchie. (Journ. Appl. Chem. **2**, 31, 42, 1952). (9 bzw. 7 S.)

Im Hinblick auf die immer mehr sich durchsetzende chemische Lösungstheorie von silikatischen Stauben bei der Entstehung der Silikosis gegenüber der anscheinend verlassenen mechanischen Reiztheorie prüfen Verff. sehr sorgfältig die Löslichkeit bzw. Lösungsgeschwindigkeit verschiedener silikatischer Staube (Quarz, Sand, Kieselglas, Olivin, Orthoklas; Korngröße 100—400 μ) in Boratpuffern vom p_H 7,5 nach Vorbehandlung mit verdünnten Lösungen verschiedener anorganischer und organischer Säuren und Salze. Sie finden, daß die Lösungsgeschwindigkeit des Kornes innerhalb der Versuchsdauer von mehreren Tagen bzw. Wochen von außen nach innen zu kontinuierlich abnimmt, daß also die äußerste Schicht die höchste Lösungsgeschwindigkeit aufweist. In grundsätzlicher Übereinstimmung mit E. J. King (Medical Res. Council Spec. Rep. Ser. **250**, 1945) ergibt sich, daß Vorbehandlung mit Fe- und Al-

Salzen die Löslichkeit vermindert, daß aber innerhalb dieser Löslichkeitsdepression eine Abhängigkeit sowohl von der Konzentration als auch vom p_H der zur Vorbehandlung verwendeten Lösungen besteht. Einen Unterschied zwischen „wirklich gelöster" und „kolloid gelöster" SiO_2 sehen Verff. darin, daß Ammoniummolybdat-Reagens zwar mit der ersteren und auch mit sehr kleinen Partikeln der letzteren in bekannter Weise reagiert, nicht aber mit größeren, ultrazentrifugierbaren Teilchen der letzteren. Auch die Gegenwart von metallischem Al vermindert die Löslichkeit der SiO_2 aus den Stauben, jedoch ist in diesen Lösungen der Anteil der kolloiden Kieselsäure vergrößert, ohne daß aber Al in der Lage wäre, rein gelöste SiO_2 kolloid zu fällen. Al wird deshalb als Stabilisator für gelöste SiO_2 betrachtet.

Aus vergleichenden Dichtemessungen für Quarz, Achat und die übrigen SiO_2-Modifikationen und solche, die viele Stunden im Achatmörser gerieben worden waren, ergab sich, daß die Dichte von Quarz beim Reiben abnimmt, die von Kieselglas aber zunimmt. Während der erstere Vorgang bekanntlich auf einer Bildung glasiger SiO_2 beruht („Beilby-Schicht", G. Beilby, Aggregation and Flow of Solids, London 1921), ist die Steigerung der Dichte von technischem Quarzglas durch Reiben auf den Verlust der eingeschlossenen Gasbläschen zurückzuführen. Löslichkeitsversuche zeigten, daß die leicht lösliche Oberflächenschicht silikatischer Staube, insbesondere von Quarzstauben, mit der Beilby-Schicht identisch ist und sich bei der Zerkleinerung des Quarzes bildet. Nach der Auflösung der Beilby-Schicht gelingt es, diese durch Reiben des restlichen Staubes im Achatmörser wieder zu erzeugen.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

b) Oberflächeneigenschaften

Geiger, Th.-Winterthur, Gebrüder Sulzer A. G., **Einfluß des mechanischen und elektrolytischen Polierens auf die Mikro- und Makrohärte von metallischen Werkstoffen.** (Schweizer Archiv **18**, 41, 1952). (5 S.)

Der Einfluß des mechanischen und elektrolytischen Polierens auf die Mikro- und Makrohärte von metallischen Werkstoffen wurde untersucht. Beim mechanischen Polieren nach dem gebräuchlichen Arbeitsgang (Vorschleifen auf Schmirgelpapier und Polieren auf der Tuchscheibe mit Al_2O_3) wurde insbesondere bei austenitischem Cr-Ni-Stahl vom 18/8-Typus, weniger bei Elektrolyteisen und Kohlenstoffstahl C 5 im Vergleich zu elektrolytischem Polieren (mit dem Electro-Polisher von Bühler und alkoholischer Perchlorsäure nach de Sy) eine starke oberflächliche Verfestigung erzielt. Beim elektrolytischen Polieren nach P. Jacquet wird die oberflächliche Bearbeitungsschicht durch elektrolytische Auflösung entfernt, wobei unter bestimmten Bedingungen die hervorstehenden Partien der zu polierenden Fläche schneller aufgelöst werden als die Vertiefungen. Die Mikrohärteprüfung erfolgte mit dem Apparat nach Hanemann. Ihre Ergebnisse wurden durch mikroskopische Gefügeuntersuchungen und Röntgenfeinstrukturaufnahmen bestätigt.

K. Steiner (Dachau)

Frey, J. F. und R. J. French-Boreham Wood, Herts., **Ein mechanischer Schaumerzeuger zum Gebrauch in Laboratorien.** (J. Appl. Chem. **1**, 425, 1951). (4 S.)

Beschrieben wird eine Vorrichtung zur veränderlichen mechanischen Erzeugung von Schäumen, die für Laboratoriumsversuche zur Feuerbekämpfung Verwendung finden kann. Unter veränderlichem Druck treffen in einer besonderen Mischkammer ein Gasstrom und ein Flüssigkeitsstrom — z. B. eine wäßrige 3%ige Lösung hydrolysierter Proteine — aufeinander, und nach Passieren eines Satzes von Gaze-Scheiben tritt der gebildete Schaum ins Freie. Die Schaumeigenschaften lassen sich festlegen durch den sog. Expansionsfaktor, d. i. das Verhältnis des Schaumvolumens zu dem Volumen der darin enthaltenen Flüssigkeit, und der Scherfestigkeit des Schaumes.

F. Peters (Hagen)

Bernard, R., E. Pernoux und St. Teichner-Lyon, **Anwendung des Elektronenmikroskops auf die Messung spezifischer Oberflächen. Bestimmung der Wirksamkeit eines Mahlgutes.** (J. Chim. Phys. **49**, 147, 1952). ($9^1/_2$ S.)

Nach einigen Hinweisen auf die Technik elektronenmikroskopischer Beobachtung werden Methoden der statistischen Auswertung von Aufnahmen verschieden geformter Teilchen beschrieben. Die Methode wurde zur Bestimmung von mittlerer Teilchengröße und spezifischer Oberfläche verschiedener Mahlungen von Wolframit angewandt, und die Ergebnisse wurden in guter Übereinstimmung mit der Stickstoffadsorptionsmethode von Brunauer, Emmett und Teller gefunden.

Fr. Hock (Gießen)

Allen, J. A.-Teddington, **Oxydfilme auf elektrolytisch polierten Kupferoberflächen.** (Transact. Far. Soc. **48**, 273, 1952). (6 S.)

Die Dicke von Oxydhäuten, die sich auf in Phosphorsäure elektrolytisch polierten Kupferplatten bilden, wird aus dem zeitlichen Potentialverlauf bei der Reduktion berechnet. Die experimentelle Technik wird beschrieben. Von der sich bei der Politur bildenden Phosphatschicht befreite Proben oxydieren rasch (15 Å nach $^1/_2$ h, 20—25 Å nach 17 h). Proben mit Phosphathaut sind teilweise geschützt. Die Messungen werden mit Resultaten aus Elektronenbeugungsversuchen verglichen.

Fr. Hock (Gießen)

Chatterji, A. C. und R. D. Srivastava-Lucknow (Indien), **Benetzungswärme von Tierkohle durch verschiedene Lösungsmittel.** (J. Indian Chem. Soc. **28**, 547, 1951). ($3^3/_4$ S.)

Die Benetzungswärme von Tierkohle gegenüber organischen Flüssigkeiten mit polaren Gruppen ist größer als die gegenüber unpolaren Flüssigkeiten. Löst man in der organischen Flüssigkeit A eine unpolare Substanz B, so tritt eine Adsorption von B an der Tierkohle ein, die groß ist, wenn A polar ist, dagegen klein, wenn A unpolar ist. Ist B polar, so liegen die Verhältnisse umgekehrt. Mit steigender Konzentration von B nimmt die Benetzungswärme, falls B unpolar ist, bei polarem A ab, bei unpolarem A zu. Ist B polar, ist wieder das Umgekehrte der Fall.

H. Corte (Mannheim)

Ligenza, J. R. und R. B. Bernstein, **Die Steiggeschwindigkeit in engen vertikalen Kapillaren.** (J. Am. Chem. Soc. **73**, 4636, 1951). (2 S.)

In sehr engen Kapillaren vereinfacht sich die Differentialgleichung der Flüssigkeitsbewegung, da wegen der geringen Geschwindigkeit die Beschleunigungskräfte zu vernachlässigen sind. Für den Beginn des Anstieges erhält man die Gleichung $h^2 = Ryt/4\,\eta$ (Höhe h, Radius R, Oberflächenspannung γ, Zeit t, Zähigkeit η). In Kapillaren von 0,002 und 0,005 cm Radius wurde die Gleichung mit einigen Flüssigkeiten geprüft. Die gute Übereinstimmung zeigt eine einfache Methode, die Zähigkeit kleiner Flüssigkeitsmengen zu messen.

Fr. Hock (Gießen)

Juhola, A. J., A. J. Palumbo und S. B. Smith, **Ein Vergleich der aus Stickstoff- und Wasser-Desorptionsisothermen berechneten Verteilungen der Porengröße aktiver Kohlen.** (J. Am. Chem. Soc. **74**, 61, 1952). ($3^1/_3$ S.)

Einem von Barret, Joyner und Halenda entwickelten Verfahren zur Berechnung der Verteilung der Porengröße aus Adsorptionsmessungen von Stickstoff bei dessen Siedepunkt steht ein anderes von Juhola und Wiig zur Berechnung aus Wasser-Desorptionsisothermen bei Zimmertemperatur gegenüber. Beide Verfahren wurden vergleichsweise für verschiedene Kohlenarten angewandt und ergaben für Poren > 22 Å, auf die das Stickstoffverfahren beschränkt ist, befriedigende Übereinstimmung, die sich noch verbessern läßt, wenn man den für alle Kohlen gleich angenommenen Berührungswinkel des Wassers variiert. Die aus der Porenverteilung nach Juhola und Wiig berechnete Gesamtfläche pro g Kohle stimmte auf etwa 10% mit dem nach Brunauer, Emmett und Teller berechneten Wert überein.

Fr. Hock (Gießen)

c) Oberflächenlösungen, Adsorptionsfilme

Guastalla, J.-Paris, **Oberflächendruck gewisser Proteinfilme. I. und II.** (J. Chim. Phys. **48**, 621 und 624, 1951). ($5^3/_4$ S.)

Proteinlösungen bilden auf der Oberfläche von wäßrigen Trägerlösungen monomolekulare Filme. Bei der Kompression dieses Filmes in einem Apparat vom Typ der Langmuirschen Waage erhält man für die Abhängigkeit des tangentialen Oberflächendrucks von der Oberflächenkonzentration eine Isotherme, die in ihrem Anfangsteil (geringe Drucke) dem idealen Gasgesetz entspricht und zur Molekulargewichtsbestimmung herangezogen werden kann. Der Verlauf bei höherem Druck gestattet die Berechnung der Filmdicke und der Flächenbeanspruchung der Einzelmoleküle. Die Anwendung auf Lösungen von Oxyhämoglobin ergab für diese Substanz ein Molekulargewicht von 70000 bei p_H 7,3 bis 5,7, von 35000 bei p_H 5,7 bis 5, von 17000 bzw. 8- bis 10000 bei weiterer Erniedrigung des p_H. Bei den nicht abgebauten Lösungen betrug die Filmdicke 16 Å und der Flächenbedarf eines Moleküls 5600 Å².

H. Corte (Mannheim)

V. Spezielle kolloide Systeme

a) Sole und Gele

Sugovic, M.-Beograd, **Eine Methode zur Gewinnung des Aluminium-Hydrogels für die Erzeugung der Adsorptionsvaccinen.** (Glasnik hem. drustva **16**, 105, 1951). (13 S., serbisch mit französischer Zusammenfassung).

Eine Vorschrift für eine schnellere und erfolgreichere Methode zur Herstellung des Aluminium-Hydrogels für die Adsorbatvaccinen wurde beschrieben.

E. Matijević (Zagreb)

Nobel, P. C.-Amsterdam, Holland, **Der Einfluß der Kationen auf Gelatine-Gel. I. Der Einfluß auf den Schmelzpunkt.** (Rec. Trav. chim. **70**, 601, 1951). (13 S.)
II. Der Einfluß auf die Quellung. (Rec. Trav. chim. **70**, 720, 1951).

I. Die Versuche von Buchner und Meylink über den Einfluß der Chloride II-wertiger Metalle auf den Schmelzpunkt von Gelatinegel werden auf Bromide und Jodide ausgedehnt, wobei die Messungen an Chloriden wiederholt werden. Die von Buchner und Meylink aufgestellte Beziehung kann nicht bestätigt werden. Es wird jedoch eine Beziehung gefunden zwischen der zur Herabsetzung des Schmelzpunktes auf eine bestimmte Temperatur notwendigen Salzkonzentration und der Äquivalentleitfähigkeit des Kations. Die Schmelzpunktserniedrigung für 0,5-n-Salzlösungen konnte mittels dieser Beziehung vorausberechnet und im Experiment bestätigt werden. — Die Smp-Konzentrationskurven weisen Maxima auf, die auf das Vorhandensein unlöslicher, durch Hydrolyse gebildeter Hydroxyde zurückgeführt werden; die Höhe der Maxima steht in Beziehung zum Grad der hydrol. Spaltung. Abweichende Verhältnisse werden bei Beryllium-, Aluminium- und Lanthanchlorid beobachtet, worauf besonders eingegangen wird.

II. In Lösungen der Chloride der Alkali- und Erdalkalimetalle werden Quellungsmessungen von Gelatine durchgeführt. In der Reihe der Erdalkalimetalle nimmt die Quellung in einer nicht linearen Beziehung mit der Äquivalentleitfähigkeit des Kations zu. $CaCl_2$ und $SrCl_2$ geben gleiche Quellungswerte. Bei den Alkalichloriden wird eine nahezu hyperbolische Beziehung zwischen Quellung und Ionenradius gefunden. Die Wassergehalte von in NaCl, KCl und RbCl gequollenen Gelatinepräparaten sind nahezu gleich groß.

K. Leugering (Kelheim/D.)

b) Typische Eigenschaften von Solen und Gelen

Morel, J. und P. Grabar-Paris, **Beziehungen zwischen der Viskosität sowie dem osmotischen Druck von durch Ultraschall oder Hypobromit veränderten Gelatinelösungen und der Steifigkeit ihrer Gele.** (J. Chim. Phys. **48**, 632, 1951). (4 S.)

Durch Ultraschall- oder Hypobromit-Abbau verlieren Gelatinelösungen ihre Fähigkeit zu gelieren. Die Gelierfähigkeit nimmt jedoch rascher ab als das viskosimetrisch und osmotisch ermittelte Molekulargewicht. Es findet eine Zerstörung von Molekülaggregaten statt, die die Gelierfähigkeit beeinträchtigt, ohne das Molekulargewicht in gleichem Maße zu verringern.

H. Corte (Mannheim)

Bedos, R.-Marseille, **Einige elektrische Eigenschaften industriellen kolloiden Silbers.** (J. Chim. Phys. **49**, 93, 1952). ($5^1/_2$ S.)

Es wurden Wechselstromwiderstand und Verlustwinkel eines mit kolloider Silberlösung gefüllten Kondensators bei Frequenzen von 100 bis 1500 kHz gemessen. Oberhalb etwa 500 kHz und bei genügender Verdünnung war das Verhalten dem einer Kapazität mit parallel geschaltetem Ohmschen Widerstand analog. Bei tieferen Frequenzen wurden Dielektrizitätskonstante und Widerstand frequenzabhängig. Die Ursachen dieser Dispersion und ein sie wiedergebendes Ersatzschaltbild sind weitere Forschungsziele.

Fr. Hock (Gießen)

VI. Hochpolymere Stoffe

e) Polyplaste, künstliche Klebstoffe, Weichmacher

Letort, M. und J. Petry, **Versuch einer Deutung der Bildung von Polyacetaldehyden durch polymerisierende Kristallisation von flüssigem Acetaldehyd.** (J. Chim. Phys. **48**, 594, 1951). ($10^1/_4$ S.)

Acetaldehyd, der in Gegenwart von Peroxyd kristallisiert, polymerisiert bis zu einem Produkt mit einem Molekulargewicht von über 2500000. Die Ausbeute und das Molekulargewicht des entstehenden Polymerisates hängen von der Kristallisationsgeschwindigkeit,

der Zahl der Kristallisationskeime und der Konzentration des Peroxyds ab. Die Ergebnisse systematischer Versuche und eine rechnerische Behandlung des Phänomens führen zu folgender Deutung dieser sog. Kristallisationspolymerisation: Die Polymerisation findet an der Grenzfläche Kristallit/flüssige Phase statt. Die Kristallisation bewirkt eine Ausrichtung der Monomeren und begünstigt gleichzeitig die Radikalbildung durch Reaktion mit dem Peroxyd, das sich an der Grenzfläche anreichert.

H. Corte (Mannheim)

f) Besondere Eigenschaften von hochpolymeren Stoffen

Thompson, J. O., **Sedimentations-Gleichgewichte polydisperser, nichtidealer Lösungen. III. Abbau von Polystyrol in Lösung.** (J. Phys. Coll. Chem. **54**, 338, 1950).

Lösungen von Polystyrol in Toluol erfuhren keinen Abbau, wenn sie 1. zwei Jahre bei Raumtemperatur aufbewahrt, 2. einen Monat lang auf 80° in ultravioletem Licht von mehr als 3000 Å erwärmt und 3. sechs Monate lang auf 100° erhitzt wurden; ein Erhitzen auf 60—125° bei Gegenwart von Sauerstoff oder Peroxyden hingegen ergab einen merklichen Abbau, der insbesondere bei Anwesenheit von Peroxyden wenig von der Temperatur abhängig war. Die Untersuchung der isolierten Abbauprodukte zeigte, daß ein einfacher oxydativer Abbau vorliegt. Da sich bei fortschreitendem Abbau eine gewisse Stabilität in der Viskosität zeigt, hat man bisher angenommen, daß sich ein Gleichgewicht zwischen gleichzeitiger Polymerisation und Depolymerisation einstellt. Die vorliegenden, exakten Untersuchungen durch Viskosimetrie, Osmometrie und Zentrifugal-Sedimentation ließen aber darauf schließen, daß die stabile Viskosität nur deshalb eintritt, weil mit weiterem Abbau eben nur noch ein geringer Abfall erfolgt.

W. Wittelsbach (Karlsruhe)

Palm, A.-Brooklyn, N. Y., **Ramanspektrum von Polystyrol.** (J. Phys. Coll. Chem. **55**, 1320, 1951). (4 S.)

Die von Crawford und Horoqitz (J. Chem. Phys. **15**, 268, 1947) beschriebene Methode wurde auf die Untersuchung des Ramanspektrums von thermisch polymerisiertem Polystyrol angewendet. Zur Messung der Depolarisationsfaktoren und zur Bestimmung von einigen beobachteten Schwingungsfrequenzen wurden die Ramanspektren von Benzol und Styrol zum Vergleich herangezogen. Die Depolarisationsfaktoren stimmen mit den von anderen Autoren erhaltenen gut überein. Außer 657, 1275, 2886 und 2935 cm^{-1} kommen alle Frequenzen im Ramanspektrum von Polystyrol auch in den Spektren von Benzol und Styrol vor.

R. Schäff (Frankfurt-M.)

Merz, E., L. Nielsen und R. Buchdahl-Springfield, Mass., **Einfluß des Molgewichts auf die Eigenschaften von Polystyrol. I. Mechanische Eigenschaften von aus Lösung gegossenen Polystyrolfilmen.** (J. Polymer. Sci. **4**, 605, 1949). (12 S.)

Die Polystyrolfilme werden aus 7,5%igen Methyläthylketon-(MEK) bzw. Benzollösungen auf Hg gegossen und einer Trockenprozedur unterworfen bis zu einem reproduzierbaren Endzustand der Trocknung, von dem an die mechanischen Eigenschaften der Filme sich durch weiteres Trocknen nicht mehr ändern. Die „MEK"-Filme erreichen diesen Endpunkt nach kürzerer Trockenzeit als die „Benzol"-Filme, und nach Erreichen des jeweiligen Endzustandes der Trocknung unterscheiden sich beide Filmarten z. T. erheblich in ihren mechanischen Werten. Dies wird so gedeutet, daß das Benzol trotz beliebig langen Trocknens nicht mehr vollständig aus den dünnen Filmen zu entfernen ist. Der Befund, daß das Temperaturgebiet, in dem der E-Modul plötzlich stark abzunehmen beginnt, mit dem sogenannten Umwandlungspunkt 2. Ordnung ungefähr zusammenfällt, wird diskutiert.

W. Trautvetter (Troisdorf)

Merz, E. H. und R. W. Raetz-Springfield, Mass., **II. Fraktionierung des Polystyrols.** (J. Polymer. Sci. **5**, 587, 1950). (4 S.)

Eine größere Menge eines Blockpolymerisats (93° C, ohne Katalysator, 14% Umsatz) wird nach der Methode von Danes (1934) in 40 Fraktionen zerlegt. Die Charakterisierung der Fraktionen erfolgt durch das aus Lichtstreuungsmessungen ermittelte Molgewicht M_w und dem daraus für die übrigen Fraktionen aus der Grenzviskosität berechneten M_u. Die differentiale Verteilungskurve zeigt ein einziges breites Maximum.

W. Trautvetter (Troisdorf)

De Wind, G. und J. J. Hermans-Groningen, Holland, **Nicht-newtonsches Fließverhalten verdünnter polymerer Lösungen. II. Lösungen von Zellulosenitrat in Aceton.** (Rec. Trav. chim. **70**, 615, 1951). (22 S.)

Die in Teil I (Rec. Trav. chim. **70**, 521, 1951) beschriebene Methode wird auf Lösungen von Zellulosenitrat in Aceton angewendet. Der nicht-newtonsche Charakter des Fließverhaltens ist in hohem Maße von der Konzentration des polymeren Stoffes abhängig, verschwindet jedoch bei unendlicher Verdünnung; er ist somit keine Eigenschaft des polymeren Moleküls, sondern beruht auf der molekularen Wechselwirkung. Die Untersuchungen werden im Konzentrationsbereich 0,05 bis 0,2 g/100 ccm durchgeführt; in einer Versuchsreihe wird bis 0,8 g/100 ccm gegangen. Das höchste Geschwindigkeitsgefälle lag bei $5 \cdot 10^4$ sec^{-1}.

H. Leugering (Kelheim/D.)

Girard, P., P. Abadie und R. Charbonniere-Paris, **Identifikation des mittleren Molekulargewichtes an weichgemachten festen Polyvinylverbindungen.** (J. Chim. Phys. **48**, 569, 1951). (2 S.)

In einer früheren Arbeit (J. Chim. Phys. **47**, 1950, Nr. 7—8) wurde die Messung des dielektrischen Verlustes als Mittel zur Identifikation des Molekulargewichtes an nicht weichgemachten festen Polyvinylverbindungen beschrieben. Durch Einfügung eines Weichmachers entsteht eine Komplikation infolge der auftretenden Leitfähigkeit. Es wird gezeigt, daß die Methode auch in diesen Fällen anwendbar ist, wenn man die Meßfrequenz geeignet auswählt.

H. Corte (Mannheim)

Vallet, G.-Straßburg, **Viskositätszahl und Translationsdiffusion in Polystyrol-Lösungen. Einfluß der Polydispersität.** (J. Chim. Phys. **48**, 553, 1951). ($5^1/_4$ S.)

Der Einfluß der Polydispersität auf die Molekulargewichtsbestimmung in hochpolymeren Lösungen wird diskutiert. Es wird gezeigt, daß sich für jede physikalische Eigenschaft, die vom Molekulargewicht abhängt, angeben läßt, welche Form der Mittelwert der Molekulargewichte hat, der im Falle einer polydispersen Lösung bei der Messung dieser Eigenschaft gewonnen wird. Die verschiedenen Mittelwerte lassen sich der Größe nach ordnen. Die Reihenfolge hängt von der Größe der auftretenden Parameter ab. Für die letzteren lassen sich wiederum bestimmte Größenbereiche angeben. Durch Kombination mehrerer Eigenschaften lassen sich neue Mittelwerte bilden und an Hand des experimentellen Materials erneut die Bereiche für die

Parameter angeben. Dies wird am Beispiel des Polystyrols mit experimentellen Ergebnissen für die Viskositätszahl $[\eta]$ und den Diffusionskoeffizienten D durchgeführt. Dabei wird für die Funktionen $[\eta]$ (M) und D (M) einmal das Einsteinsche Modell (starre Kugeln) und zum anderen das Modell von Debye und Bueche (durchdringbarer Kugelhaufen) zu Grunde gelegt. Es wird gefolgert, daß das letztere Modell die Experimente besser wiedergibt, weil die Bereiche für die auftretenden Parameter, die sich aus den Mittelwertsbetrachtungen ableiten lassen, eine bessere Konsistenz aufweisen.

H. Corte (Mannheim)

Mohrman, H. W., R. Buchdahl, L. E. Nielsen und E. H. Merz-Springfield, Mass., **Die elastischen und die Fließeigenschaften von Polystyrol im festen und flüssigen Zustand.** (J. appl. Chem. **1**, 456, 1951). ($12^1/_2$ S.)

Als Material für diese Untersuchung dient ein in 40 Fraktionen zerlegtes Blockpolymerisat (14% Umsatz). Die mechanischen Eigenschaften werden an nach besonderem, in früherer Arbeit mitgeteiltem Verfahren hergestellten Filmstreifen mit nachfolgenden Ergebnissen untersucht:

1. Temperaturbereich unterhalb des Umwandlungspunktes (also bis ca. 90° C): Viele mechanische Eigenschaften von Polystyrol (und allgemein von Hochpolymeren) haben bei genügend niederem Molgewicht (M_n, M_w) den Wert Null und nehmen mit zunehmendem Molgewicht bis zu einem Grenzwert asymptotisch zu. Dieser Grenzwert bei einem M_n oder M_w (hierbei scheint kein Einfluß des einen Mittelwertes auf den anderen zu bestehen) gibt den optimalen Wert der betreffenden Eigenschaft des Materials an. Ein wesentlicher Einfluß der Molgewichtsverteilung auf eine mechanische Eigenschaft tritt demnach dann nicht mehr in Erscheinung, wenn die M_n oder M_w den für diese Eigenschaft charakteristischen Wert erreicht haben.

2. Temperaturbereich des vorwiegend elastischen Verhaltens (zwischen Umwandlungspunkt und ca. 120° C). Das aus Messung des Verhältnisses von Doppelbrechung und Spannung in seiner Abhängigkeit von Molgewicht, Temperatur und Elongation gewonnene Erscheinungsbild wird mit Hilfe der Vorstellung eines durch zwischenmolekulare Wechselwirkung verursachten, in diesem Temperaturbereich beweglichen Netzwerkes erklärt. Die Anwendung einer zur Beschreibung der Elastizität von Kautschuk entwickelten Gleichung auf Polystyrol ermöglicht eine Abschätzung der Anzahl der „Querverbindungen" pro Molekül.

3. Temperaturgebiet des viskosen Fließens (oberhalb 120° C). Polystyrol zeigt die bekannten Eigenschaften einer nicht-newtonschen Flüssigkeit. Die Temperaturabhängigkeit der Viskosität ist vom Molgewicht praktisch unbeeinflußt. Die Viskosität selbst scheint in einem gewissen Molgewichtsbereich durch die Relation $\log \eta \sim (M_w)^1/_2$ befriedigend beschrieben werden zu können. Mit stark zunehmendem Molgewicht strebt auch hier die Viskosität (wie viele mechanische Eigenschaften bei niederer Temperatur, s. unter 1.) einem Grenzwert zu.

W. Trautvetter (Troisdorf)

Outer, P.-Charleroi, **Übersicht über Beziehungen zwischen der Lichtstreuung und den Eigenschaften von makromolekularen Lösungen.** (Makromolekulare Chemie **7**, 111, 1951). (28 S.)

Unter besonderer Berücksichtigung neuerer Arbeiten wird eine Übersicht über die verschiedenen Wege einer theoretischen Behandlung der Lichtstreuung (Teilchenradius $r \ll$ Wellenlänge λ, unabhängige Teilchen, Lösungen mit zwei und mehreren Komponenten, Einfluß der Heterodispersität, Depolarisation des gestreuten Lichtes, $r \gg \lambda$, Brechungsindex der Teilchen ähnlich dem des absorbierenden Mediums, Konzentrationsänderungen) mit Hinweisen auf die Auswertung experimenteller Ergebnisse gegeben. Anwendungsbeispiele aus dem Bereich der Hochpolymeren werden genannt. Streulichtmessungen einschließlich einer Bestimmung der Winkelverteilung der Intensität erfahren eine wertvolle Ergänzung durch Viskositätsmessungen (Beispiel Polyvinylisobutyläther).

G. Haase (Frankfurt-M.)

Hellfritz, H.-Mainz, **Über die Lösungswärme von Polystyrol in verschiedenen Lösungsmitteln.** (Makromol. Chem. **7**, 191, 1951). ($7^1/_2$ S.)

Die Lösungswärme von Polystyrol (Molekulargewicht ca. 20000) in verschiedenen Lösungsmitteln wurde kalorimetrisch bei 23° bestimmt. Sie beträgt bei Chloroform ca. — 4,4, Styrol — 4,29, Toluol — 3,99, Benzol — 3,69, Methyläthylketon — 3,65, o-Xylol — 3,20, Butylacetat — 3,16, m-Xylol — 2,88, Äthylacetat — 2,62, Mesitylen — 2,57, Glykolätheracetat — 2,55, Aceton — 2,51, Cyklohexan — 2,24 (cal/g). Nur bei Cyklohexan ist der Lösevorgang mit + 0,59 cal/g endotherm. Sorgfältigste Trocknung des Polystyrols ist für reproduzierbare Messungen erforderlich. Vorversuche zeigen, daß die entwickelte Wärmemenge sowohl mit steigendem Polymerisationsgrad als auch mit steigender Konzentration der Lösung zuzunehmen scheint. Die Mischungswärme von Äthylbenzol beträgt in Chloroform — 3,56, in Toluol 0, in o-Xylol + 0,29, in Butylacetat + 0,53, in Cyklohexan + 5,37 und in Aceton + 6,53 cal/g. Die starke Wärmeentwicklung beim Lösen von Polystyrol ist also ein speziell makromolekularer Vorgang.

R. Schäff (Frankfurt-M.)

Gregor, H. P., F. C. Collins und M. Pope-Brooklyn, **Untersuchungen über Ionenaustauscherharze. 3. Teil: Diffusion neutraler Moleküle in einem Sulfonsäure-Kationenaustauscherharz.** (J. Coll. Sci. **6**, 304, 1951). ($18^1/_2$ S.).

Verff. untersuchten die Desorption verschiedener neutraler Moleküle (Harnstoff, Methyl-, Äthyl- und Isobutylacetat, Äthyl- und Isobutylalkohol) von dem Kationenaustauscherharz Dowex 50 (sulfoniertes Styrol/Divinylbenzol-Mischpolymerisat in Perlform) bei verschiedenen Austauschzuständen (Lithium-, Natrium-, Kalium- und Tetramethylammonium-Form) und berechneten Verteilungs- und Diffusionskoeffizienten und Aktivierungsenergien des Diffusionsvorganges. Ferner wurde der Einfluß der Rührgeschwindigkeit, der Teilchengröße, der Konzentration der neutralen Moleküle, der Ionenkonzentration und der Temperatur auf die Desorption ermittelt. Es wird gezeigt, daß der Diffusionsvorgang durch die Gleichungen für die Diffusion in kugelige Teilchen beschrieben werden kann. Die Diffusionskoeffizienten betragen zwischen 0,002 und 0,1. Bei Zunahme der Molekülgröße ergibt sich eine behinderte Diffusion, und der Diffusionskoeffizient nimmt stark ab. In der Regel werden die Moleküle in die Harzphase hinein „ausgesalzen". Dies ist bei stark polarisierbaren Molekülen, wie Harnstoff, auf das Eindringen in die Hydratationshülle oder bei nichtpolaren Molekülen auf physikalische Adsorption an das Harz zurückzuführen. Bei polaren Molekülen scheint die Diffusion hauptsächlich durch die wäßrige Phase stattzufinden; bei nicht nichtpolaren Molekülen kann die Diffusion in dem adsorbierten Zustand eine Rolle spielen.

R. Schäff (Frankfurt-M.)

Ferry, J. D., S. C. Udy, Feng Chi Wu, G. E. Heckler und D. B. Fordyce-Madison, Wisc., **Titrations- und Viskositätsuntersuchungen an zwei Maleinsäuremischpolymerisaten.** (J. Coll. Sci. **6**, 429, 1951). ($13^1/_2$ S.)

An Maleinsäure/Styrol-(1:1)-Mischpolymerisat (M/St) und Maleinsäure-Vinyläthyläther-(1:1)-Mischpolymerisat (M/VÄ) wurden in Wasser und in 0,1 n-NaCl Titrationen mit Alkali und Viskositätsmessungen in Dioxan/Wasser-Gemischen in Gegenwart von Salzsäure und/oder KCl verschiedener Konzentrationen (bzw. in reinem Dioxan) durchgeführt. In jedem Mischpolymerisat dissoziieren die Karboxylgruppen in 2 verschiedenen p_H-Bereichen. Die 1. Klasse von Karboxylgruppen weist eine relativ schmale Verteilung der Dissoziationskonstanten auf und ist bei beiden Polymerisaten etwa gleich stark. Die 2. Klasse zeigt eine sehr breite Dissoziationskonstantenverteilung und ist bei M/St viel schwächer als bei M/VÄ. Bei jedem Polymerisat ist eine bestimmte Konzentration von Dioxan und/oder Salzsäure erforderlich, um eine endliche Viskositätszahl zu erhalten (bei M/VÄ: HCl-Konzentration $\geqq 0{,}004$ n; Dioxankonzentration $\geqq 90\%$). Die Viskositätszahl (0,32—0,47) hängt nur sehr wenig von der Konzentration des Dioxans bzw. der Salzsäure ab; sie beträgt 0,45 bei der entsprechenden Anhydridform von M/VÄ in reinem Dioxan. Die Viskositätszahl von M/St (Bereich 0,09—1,43) ändert sich sehr verschieden mit der Dioxan- und Salzsäurekonzentration (Viskositätszahl der Anhydridform in reinem Dioxan 0,86); bei hohen Säure- und/oder mittleren Dioxankonzentrationen ist M/St unlöslich. Die Unterschiede zwischen den beiden Polymerisaten und besonders das verschiedenartige Verhalten von M/St werden erörtert und auf Grund des hydrophoben Charakters der Phenylgruppe gedeutet. — Diese Befunde sind ein Beispiel für die verwickelten Verhältnisse bei Polymeren, die gleichzeitig elektrische Ladungen und lyophobe Gruppen am flexiblen Makromolekül tragen. Solche Effekte können bei der Bestimmung der Eigenschaften von Makromolekülen biologischen Ursprungs, wie Myosin und Nukleinsäure, eine Rolle spielen.

R. Schäff (Frankfurt-M.)

Morey, D. R., E. W. Taylor und G. P. Waugh-Rochester, N. Y., **Anwendung der Fällungs-Trübungs-Analyse auf Polyvinylacetate.** (J. Coll. Sci. **6**, 470, 1951). (10 S.)

Zur Bestimmung der Molekulargewichtsverteilung wurde Polyvinylacetat verschiedener Herkunft aus seiner Acetonlösung mit Wasser kontinuierlich gefällt und die Trübung gemessen. Bei Auswertung der Trübung im direkten Strahlengang zur Berechnung der optischen Dichten lassen sich die Verteilungen besser ermitteln als aus Messungen des senkrecht gestreuten Lichts. Diese zweite Methode ist aber wegen ihrer hohen Empfindlichkeit zur genaueren Bestimmung des Fällungspunktes P_γ besser geeignet. Nur bei sehr niedrigen Konzentrationen (ca. 0,01—0,02 g/100 ccm) werden verläßliche Ergebnisse erhalten. Alle untersuchten Produkte zeigten eine breite Kettenlängenverteilung bis zu sehr kleinen Ketten, die sich nur schwer aus verdünnten Lösungen fällen lassen (die dabei erforderliche Wassermenge betrug bis zu 98%). Diese Schwierigkeit bei der Fällung hängt mit Abweichungen vom linearen $P_\gamma/\log C_\gamma$-Gesetz zusammen (C_γ ist die kritische Konzentration); wider Erwarten zeigt sich bei 0,001—0,0001 g/100 ccm eine größere Löslichkeit. Geringe Verseifung beeinflußt den Fällungspunkt beträchtlich; daher muß der Verseifungsgrad sehr konstant gehalten werden, um die P_γ-Werte mit der Kettenlänge in Verbindung bringen zu können. Beim Fällen tritt keine gegenseitige Beeinflussung sehr verschieden langer Moleküle auf. Zur Fällung von mit Kaliumpersulfat in Gegenwart von Wasser hergestelltem Polyvinylazetat wird eine größere Wassermenge benötigt als bei Benzoylperoxyd-Perlpolymerisat oder Azetylperoxyd-Lösungspolymerisat. Dieser Befund wird auf eine geringe Verseifung des Kaliumpersulfatpolymerisats bei der Polymerisationsreaktion zurückgeführt.

R. Schäff (Frankfurt-M.)

Nason, H. K., T. S. Carswell und C. H. Adams-Dayton, O., **Verhalten von Kunststoffen bei niedriger Temperatur.** (Modern Plastics Dez. **1951**, 127). ($8^1/_2$ S.)

An zahlreichen Beispielen wird das Verhalten von Kunststoffen bei tiefen Temperaturen erörtert. Außer einer zeitlichen Änderung der physikalischen Eigenschaften können auch Dauerschädigungen durch Rissebildung, Kristallisation, Ausfrieren des Weichmachers usw. eintreten. Die Bedeutung dieser Materialveränderungen für die praktische Anwendung und die Wichtigkeit zweckmäßiger Formgebung werden hervorgehoben.

R. Schäff (Frankfurt M.)

Boonstra, B. B. S. T., **Die Abprallelastizität als eine Funktion der Temperatur.** (Rev. Génér. Caoutch. **27**, 409, 1950). (6 S.)

Es wurde mit der Pendelmaschine von Lüpke die Abprallelastizität einer Reihe Elastomerer im vulkanisierten Zustand (Naturkautschuk, normaler GR-S, GR-S von 41° F = sogenannter „Kalter Kautschuk", Neopren GN-A, Neopren F. R., Butylkautschuk, Perbunan extra, Hycar OR-15, Buna S, die amerikanischen Perbunasorten 35, 26 und 18, Thiokol F. A. und Hycar Os-10), einmal mit und parallel hierzu ohne Rußzusatz, im Temperaturbereich von — 40° C bis + 100° C gemessen. Die Temperatur, bei welcher die Abprallelastizität ihr Minimum erreicht, steht mit dem Temperaturpunkt in Zusammenhang, bei dem Bruch erfolgt; je niedriger dieser ist, um so niedriger ist auch die Temperatur des Abprallminimums. Von den keinen Ruß enthaltenden Vulkanisaten zeigte Naturkautschuk bei Temperaturen bis hinunter zu — 20° C den höchsten Abpralleffekt; unterhalb dieser Temperatur wurde einige der untersuchten Elastomere so spröde, daß ihre Abprallzahlen wieder höher und sogar größer als die von Naturkautschuk, der allerdings seine gummiartigen Eigenschaften immer noch behielt, wurden; bei den Temperaturen unter 20° waren jedoch die anderen Elastomeren nicht mehr brauchbar. In allen Fällen zeigten die Ruß enthaltenden Elastomeren geringere Abpralleffekte als rußfreie Parallelproben; sie ergaben aber die gleichen Unterschiede wie diese nicht gefüllten Muster.

W. Wittelsbach (Karlsruhe)

Jenckel, E. und B. Bumbach-Aachen, **Über die Adsorption von hochmolekularen Stoffen aus der Lösung.** (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **55**, 612, 1951). ($6^1/_2$ S.)

Einige hochpolymere Stoffe (Polymethacrylsäuremethylester PMA, Polystyrol PSt und Polyvinylchlorid PVC) werden aus ihren Lösungen bei 25° und 50° an Aluminiumgrieß, Seesand, Glaswolle und Aktivkohle adsorbiert. Die Oberfläche der Adsorberstoffe wird unter dem Mikroskop ausgemessen bzw. bei Kohle aus der Adsorption von Methylenblau bestimmt. Eine neue Methode zur Konzentrationsbestimmung Hochpolymerer wird ausgearbeitet. Nach der Ausfällung mit geeigneten Fällungsmitteln wird die Trübung in einem Lange-Kolorimeter ermittelt. Die erhaltenen Adsorptionsisothermen steigen z. T. sehr rasch an und erreichen schnell ihren Sättigungswert. Dann ist auch der Temperatur-

koeffizient positiv (PMA an Aluminiumgrieß, Seesand und Glaswolle, PVC an A.-Kohle). Negativen Temperaturkoeffizienten entsprechen kleine Absolutwerte der Sättigungsadsorption und langsamer Anstieg der Isothermen (PMA an A.-Kohle, PVC an Aluminiumgrieß und Glas). Die Dicke der Belegung ergibt sich zu 60 bis 70 Grundmolekülschichten für PMA an Aluminium. Zur Erklärung wird angenommen, daß die hochpolymeren Moleküle in Form von Borsten oder Schlaufen adsorbiert werden. H. Lang (Mannheim)

VIII. Faden- und Folienforschung

a) Allgemeines

Hudson, R. F. und G. A. Schmeidler-London, **Die Kinetik des Anionenaustausches an Wollfasern.** (J. Physic. Coll. Chem. **55**, 1120, 1951). (11 S.)

Die Kinetik des Anionenaustausches (Bisulfit-Ion) an der Wollfaser bei p_H 2 wurde untersucht. Maßgebend ist die Diffusion in der Gegenrichtung (Erhaltung der Elektroneutralität der Faser), und zwar dürfte das Diffusionsmedium die wäßrige Phase innerhalb der Faser sein. Der umgekehrte Vorgang (Regeneration) verlief in alkalischer Lösung rascher als in neutraler. Daß Adsorption oder chemische Reaktionen nicht im Spiel sind, geht daraus hervor, daß der Prozentsatz des Austausches linear mit der Wurzel aus der Zeit wächst. Die Aktivierungsenergien (10—14 kcal/Mol) sind größer, als man für einen Vorgang in einer wäßrigen Lösung erwartet, was auf verringerte Beweglichkeit des in den Mikroporen der Faser eingeschlossenen Wassers zurückzuführen sein dürfte.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

b) Faser- und Fadenzustand

Parsons, G. B. **Eigenschaften von Glasfaserplatten.** (Plastics, Okt. **1951**, 129). ($7^3/_4$ S.)

An Hand von umfassenden Tabellen und Abbildungen wird ein Überblick über einige physikalische Eigenschaften einer Vielzahl von Faserprodukten in Abhängigkeit von der Zusammensetzung (Füllstoffe, Kunstharzbasis) und dem geometrischen Aufbau der Faserplatten unter besonderer Berücksichtigung der mechanischen Eigenschaften (Beanspruchung auf Zug, Druck und Biegung, E-Modul, Steifigkeit) gegeben. Die Entwicklung auf diesem Gebiet ist vor allem durch die Anwendungsmöglichkeiten in der modernen Flugtechnik (Überschallflug) gefördert worden.

G. Haase (Frankfurt/M.)

Wegener, W. und E. Luyken, **Spannung einer Viskosekunstseide in Abhängigkeit von Zeit, Dehnung und relativer Luftfeuchtigkeit.** (Melliand Textilber. **33**, 37, 1952). (3 S.)

Besprechung des Zusammenhangs zwischen Vordehnung d, Spannung p, Zeit t und relativer Luftfeuchtigkeit φ bei Viskosekunstseide, wenn diese entsprechend den früheren Mitteilungen des Verf. in den Melliand Textilber. entweder mit gleichmäßig zunehmender Dehnung oder gleichmäßig beschleunigt auf eine bestimmte Dehnung gebracht worden war und in einem zweiten Abschnitt das Abklingen der Spannung verfolgt wird. Die relative Luftfeuchtigkeit hat einen außerordentlich großen Einfluß. Die Konstanten in der Gleichung $p = C\,(a + t)^n$ nimmt mit zunehmender Dehnung zunächst stark, dann weniger ab, um schließlich mitunter sogar bei weiterem Dehnungsanstieg wieder zuzunehmen. Um zu starke Schwankungen der Ergebnisse zu vermeiden, genügte es, die Mittelwerte aus 20 Versuchen zu nehmen.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Wegener, W. und K. Genthe, **Nach dem Prinzip der konstanten Dehnungszunahme und dem Prinzip des freien Falles ermittelte Dehnungsspannungskurven verschiedener Seiden und Kunstseiden.** (Melliand Textilber. **33**, 130, 1952). (4 S. sowie Fortsetzung und Schluß: **33**, 234, 1952. 3 S.)

Die in Melliand Textilber. **33**, 37 (1952) besprochene Arbeitsweise (vgl. vorstehendes Referat) wird auf folgende Kunstseidenarten übertragen: Perlon, Sedura, Kupferkunstseide, Viskosekunstseide und Acetat, ferner auf die Naturseide von Bombyx mori und Antheraea pernyi. Außerdem wurden auch die spezifischen Zerreißarbeiten bestimmt. Die verschiedenen Kupfer- und Viskosekunstseiden zeigten kein dem gemeinsamen Rohstoff (Zellulose) entsprechendes gemeinsames Kurvenbild. Dagegen verhielten sich die synthetischen Fasern einheitlicher, besonders hinsichtlich des Feuchtigkeitseinflusses (entsprechend den Quellungsgraden). Nur bei 100% rel. Luftfeuchtigkeit tritt bei einigen Faserarten eine ganz oder nahezu lineare Abhängigkeit der Spannung von der Dehnung auf (z. B. bei einer Kupferkunstseide); es wurden auch Spannungsabnahmen beobachtet (die jedoch auf die besonderen Versuchsbedingungen zurückzuführen sein dürften. Der Ref.).

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Grant, J. N., G. M. Couturier und W. M. Rhodes-New Orleans, **Einfluß einer dynamischen Ermüdungsprüfung auf die mechanischen Eigenschaften von Reifencord.** (Text. Res. J. **21**, 867, 1951). ($8^1/_2$ S.)

In einem konditionierbaren Heizgerät wurde Reifencord in einem Temperaturbereich von 0—160° C unter Spannung einer Knickbeanspruchung unterworfen. Die dabei auftretenden Kräfte wurden oszillographisch festgehalten. Die Ergebnisse waren weitgehend unabhängig davon, ob die Knickbeanspruchung kontinuierlich oder mit Unterbrechungen erfolgte, d. h. die Wirkung der Beanspruchungen addierte sich in jedem Fall. Die aus der Temperaturabhängigkeit ermittelte Aktivierungsenergie der Ermüdung war kleiner als diejenige des Abbaus der Zellulose in der Hitze. Hieraus wird geschlossen, daß noch andere Faktoren als der Einfluß der Wärme im Spiel sind.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Catlett, M. S., R. Giuffria, A. T. Moore und M. L. Rollins-New Orleans, **Mikroskopische Beobachtungen über die Einfassung des Baumwollfaservolumens.** (Text. Res. J. **21**, 880, 1951). ($6^1/_2$ S.)

Dem Lumen der reifen (nicht der zu jungen) Baumwollfaser liegt ein röhrenförmiges Häutchen von eiweißartigem Charakter an, welches nach Beseitigung der Zellulose mittels 72%iger Schwefelsäure übrig bleibt, mittels verdünnter Lauge in Aminosäuren zerlegbar ist (Glutaminsäure, Asparaginsäure, Valin und Alanin), ebenso mittels Trypsin und Papain. Es ist nicht fibrillär, sondern granular gebaut.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Tripp, V. W., A. T. Moore und M. L. Rollins-New Orleans, **Einige Beobachtungen über den Aufbau der Primärwand der Baumwollfaser.** (Text. Res. J. **21**. 886, 1951). ($8^1/_2$ S.)

Die Primärwand wurde unter Wasser auf mechanischem Wege abgetrennt (sie steigt besonders beim Einleiten von Luft in die Höhe). Sie zeigt nach Anfärbung mit Kongorot unter dem Polarisationsmikroskop (unter dem Elektronenmikroskop sind Strukturen weniger erkennbar) ein geschichtetes Fibrillennetz (Durchmesser der Fibrillen 100—400 ÅE. (Dicke und Packungsdichte der Fibrillen nehmen mit der Reifung zu.) Es ist von der Nichtzellulose umgeben, nach deren Entfer-

nung die Zellulosereaktionen normal gegeben werden. Die Primärwand besteht nur zu etwa 50% aus Zellulose und enthält Protein, Wachs und pektinartige Stoffe.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Giuffria, R. und V. W. Tripp-New Orleans, **Einfluß von Spannung auf die Quellung von Baumwollfasern.** (Text. Res. J. **22**, 21, 1952). ($4^1/_4$ S.)

Baumwollfasern, die in Wasser unter Spannung gehalten werden, vergrößern ihren Querschnitt (z. B. bei einer Spannung von 0,5 g/denier in einer Stunde um rund 100%), also erheblich mehr als in Wasser ohne Spannung; dabei nähert sich der vorher unregelmäßige Umfang des Querschnitts der Kreisform. Beim Trocknen erweisen sich diese Vorgänge als reversibel. Benutzt man statt Wasser 50%ige Harnstofflösung, Äthylamin oder 18%ige Natronlauge, so tritt wohl eine Verbesserung der Kreisform ein, die durch Spannung begünstigt wird, besonders bei Natronlauge; d. h. also beim Mercerisierungsvorgang; dagegen vermindert in diesen Fällen die Anwendung von Spannung die Zunahme der Querschnittsfläche.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Elliot, R. L. und B. Manogue-Brasford, **Eine elektronenmikroskopische Studie über die Oberflächenstruktur der Wolle.** (J. Soc. Dyers Col. **68**, 12, 1952.) (7 S.)

Von den Wollkutikeln, die zunächst allein dem chemischen Angriff unterliegen, enthält die Epikutikel sicher keine Disulfidbindungen und ist kein Protein. Verff. sehen sie als einen Sterolkomplex ähnlich den Gallensteinen an. Die Behandlung mit Papain entfernt einen Teil der Kutikel und macht die beständigere gestreifte Endokutikel elektronenmikroskopisch sichtbar. Kaliumhydroxyd, gelöst in einer Mischung von n-Butanol mit Paraffin, bringt nur geringe Änderungen hervor. Es ist auch nicht imstande, die Kanten der Schuppen abzurunden. Läßt man aber eine schwache Behandlung mit unterchloriger Säure folgen (1% Chlor bezogen auf Wollgewicht), so tritt über die ganze Wolloberfläche hin ein streifiges Aussehen auf. 3% Chlor vertieft die Streifen sehr stark; die Schuppenkanten verschwinden. Wird die mit Chlor in saurer Lösung vorbehandelte Wolle mit Seifenlösung gewalkt, so verschwindet die Schuppenstruktur weitgehend, und es treten als unregelmäßiges grobes Relief die Rindenzellen hervor. Die handelsübliche, trocken gechlorte Wolle zeigt das streifige Aussehen der Endokutikel. Da die Streifung ausgeprägter am tiefer liegenden Teil der Schuppen ist, dürften dort die weniger widerstandsfähigen Hüllschichten dünner sein. Mit Negafel behandelte Wolle verhält sich wie trocken chlorierte. Behandlung mit Chlorzyme führt zum gänzlichen Verlust der Schuppen. Für die Existenz einer Subkutikel (vgl. Lehmann, Mell. Textilber. **25**, 1, 1944; Elöd und Zahn, Naturwiss. **33**, 158 (1946) und Alexander und Earland, Text. Res. J. **20**, 298, 1950) konnten keine Anhaltspunkte gefunden werden. Für die elektronenmikroskopischen Aufnahmen bedienten sich Verff. des Polystyrol-Aluminium-Abdrucks.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Fearnley, C. und J. B. Speakman, **Die Einwirkung von β-Propiolacton auf Wolle.** (J. Soc. Dyers Col. **68**, 88 1952). ($3^1/_2$ S.)

Entgegen den Angaben von Jones und Lundgren, U. S. P. 2517573 (1950), nimmt das Gewicht von Wolle nur wenig zu, wenn sie in getrocknetem Zustand in trockenem Äther oder Benzol mit β-Propiolacton behandelt wird. Es findet auf diese Weise sozusagen eine Ausschaltung von Aminogruppen unter Einführung von Carboxylgruppen statt. Eine erhebliche Gewichtszunahme findet dagegen statt, wenn Alkohol als Lösungsmittel (bei 25 oder 50°) benutzt wird. So behandelte Wolle ist leichter deformierbar als unbehandelte, jedoch ist unerwarteterweise ihre Schrumpfneigung, sowohl bei Behandlung mit Seife wie mit Säure, nur wenig verändert, dagegen ihre Verfilzungsneigung, gemessen am Kompressionswiderstand, verringert; verringert ist auch der Schuppeneffekt, gemessen an der Differenz der Reibungen in beiden Richtungen. Vergrößert ist dagegen der Widerstand gegen Zugbeanspruchung. Die Reaktion mit β-Propiolacton erfaßt in 48 Stunden 50% der basischen Gruppen der salzartigen Bindungen, ist aber nicht auf diese beschränkt.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Schwarz, W. und H. Ruska-Berlin, **Elektronenmikroskopische Darstellung eines neuartigen Strukturprinzips an den Fibrillen des Vater-Pacinischen Körperchens.** (Z. Mikrosk. **60**, 305, 1951). (3 S.)

Die durch Spalträume getrennten Lamellen sind nach Elektronenmikrogrammen vornehmlich aus 100 bis 200 μ dicken Fibrillen gebildet, die durch eine strukturlose Substanz zusammengehalten werden und als durch Kugeln verschiedener Größe aufgetriebene Schläuche erscheinen.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Mahl, H.-Mosbach/Baden, **Zur elektronenmikroskopischen Untersuchung an Textilfasern.** (Z. Mikrosk. **60**, 372, 1951). (8 S.)

Es wird die Technik zweier Methoden der elektronenmikroskopischen Untersuchung von Textilfasern beschrieben: der des Pt-beschatteten Lackabdrucks und der des SiO-Polystyrol-Matrizenabdrucks. Es werden als Beispiele durch alkalische Behandlung freigelegtes Fibrillennetzwerk der Primärwand der Baumwollfaser sowie fermentativ freigelegte Fibrillenstränge der Sekundärwand gezeigt. Dem Ref. scheinen insbesondere die ganz ausgezeichneten Bilder der Oberfläche zweier Kupferkunstseiden zu zeigen, welche praktisch wichtigen Ergebnisse mit derartigen Untersuchungsmethoden gewonnen werden können.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Segal, L., Nelson, M. L. und C. M. Conrad-New Orleans, La., **Experimente zur Reduktion des Kristallcharakters der Baumwollzellulose.** (J. Phys. Coll. Chem. **55**, 325, 1951). (12 S.)

Es wurde versucht, durch die Anwendung bestimmter, auf Baumwollzellulose quellend wirkender Verbindungen, insbesondere von Aminen, und durch nachfolgende Entfernung derselben mittels nichtwässeriger Flüssigkeiten den Kristallcharakter der Zellulose zu reduzieren; der Kristallisationsgrad der Reaktionsprodukte wurde gemäß der den Rückstand bei der Säurehydrolyse ermittelnden Methode ermittelt. Wasserfreies, primäres Alkylamin verursachte eine Reduktion des Kristallcharakters, scheint aber die Struktur der Zellulosefaser nicht zu schädigen. Die Homologen in der Reihe dieser Alkylamine, die über dem Propylamin liegen, können an sich die genannte Wirkung nicht ausüben, da die Baumwollzellulose in ihnen nicht quillt; es wurde dann eine Vorquellung mit Äthylamin durchgeführt, der dann die Behandlung mit dem höheren Homologen folgte. Wird eine mit Amin behandelte Zellulosefaser nach der Entfernung des quellenden Mittels mit einem nichtwässerigen Lösungsmittel und

nach Trocknung in kochendem Wasser eingeweicht, so ist innerhalb dreistündiger Wasserbehandlung nur eine schwache Wiederherstellung des Kristallcharakters festzustellen. Bei auf praktische Verhältnisse ausgerichteten Vorversuchen konnte festgestellt werden, daß die Behandlung eines abgekochten Baumwollgarns mit Aminen unter Ausschluß von Spannung ein Produkt liefert, das einen leichten Abfall der Zugfestigkeit, dagegen aber stark erhöhte Bruchdehnung zeigte. Der Vergleich von aus unbehandelter und mit Amin behandelter Baumwolle hergestellten Faserquerschnitten ergab, daß die Amineinwirkung eine erhebliche Quellung der Zellwände zur Folge hatte.

W. Wittelsbach (Karlsruhe)

Grabe, F.-Freiburg/Br., **Vinylfasern.** (Kunststoffe **42**, 69, 1952). ($1^1/_3$ S.)

Die von der Deutschen Rhodiaceta hergestellten Rhovylfasern bestehen aus nicht nachchloriertem Polyvinylchlorid. Zur Bereitung von Spinnlösungen für das Trockenspinnverfahren haben sich Gemische von Schwefelkohlenstoff und Aceton als geeignet erwiesen. Die Rückgewinnung der Lösungsmittel kann in der Spinnvorrichtung selbst geschehen: Das ablaufende Faserbündel selbst bewirkt die Zirkulation der Luft bzw. der Dämpfe in einem Kreislaufsystem, in welchem die Dämpfe abwechselnd (zwecks Verflüssigung und Abscheidung) gekühlt und (zwecks Aufnahme neuer Lösungsmitteldämpfe aus der sich bildenden Faser) erhitzt werden. Durch Verstreckung lassen sich die textilmechanischen, durch Tempern die thermischen Eigenschaften erheblich verbessern. Ein wertvolles Hilfsmittel für Färbeverfahren ist Remol PC (Farbwerke Höchst).

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

d) Textilveredlung und Färberei

Rath, H. und H. Merk-Reutlingen, **Die Beeinflussung des Färbens durch Schallwellen** (Textilber. **33**, 211, 1952). (6 S. u. 1 Tab.)

Die Verff. beschreiben Laboratoriumsversuche und Geräte zur Prüfung der Färbungen von direkt ziehenden Farbstoffen, Schwefelfarbstoffen und Küpenfarbstoffen, sowie Färbungen der Methode Naphtol AS, unter der Wirkung von Hörschall. Schallgeber war ein V 4 A-Gerät der Robert Bosch GmbH., Stuttgart. Durchmesser der Membran 12 cm, 80—90 W elektrische Leistung. Die stärkste Wirkung erfolgte zwischen 1 und 8 Kilohertz. Zur Verwendung kamen zwei ähnliche Färbeapparate, so daß nebeneinander mit und ohne Beschallung gefärbt werden konnte. Das Färbegefäß aus glasiertem Silit-Stahl steht im Wasser eines Thermostaten. Ein in das Färbebad eintauchendes Kontaktthermometer steuert den Tauchsieder des Wasserbades. Einer der Apparate enthielt das Boschgerät. Die Versuche wurden mit unbewegten und bewegten Geweben jeweils mit und ohne Beschallung vorgenommen. Wegen der Beurteilung der Tontiefen der Färbungen und der erhaltenen Meßwerte bzw. Kurven siehe die Arbeit selbst. Die Versuche ergaben folgendes: Die Schallwellen beschleunigen das Zustandekommen der Färbungen. Sie ermöglichen, die Färbetemperatur zu senken und trotzdem die gleichen Tontiefen zu erzielen wie ohne Schallwellen. Helle Färbungen von Küpenfarbstoffen, die manchmal Schwierigkeiten bereiten, gelingen gut unter Schallwirkung. Überhaupt wird die Einheitlichkeit auch anderer Färbungen durch Beschallung gefördert. Das gleiche gilt für das Durchfärben sehr dichter Baumwollgewebe. Zu den gleichen Ergebnissen hinsichtlich der Färbung von Küpenfarbstoffen kam M. Bräuer, worüber ich hier schon berichtete. — Die kurze Zusammenfassung am Anfang gehört nicht zu der hier besprochenen Arbeit. Das angeführte Patent 587214 vom Jahre 1947 ist kein amerikanisches, sondern ein englisches und stammt von der Amer. Viscose-Corp. (Erf. J. A. Woodruff.) Siehe dazu Text. Prax. **3**, 188 (1948), Textilber. **29**, 111 (1948), Textile Mfr. **74**, 47 (1948), Kolloid-Z. **113**, 114 (1949) und Textile Technol. Dig. **7**, 141 (1950).

K. Brass (Prag, z. Zt. Lindau)

Seidenfaden, W., **Neuere Farbstoffe IV.** (Textilber. **33**, 218 (1952). (4 S.)

Sauere Anthrachinonfarbstoffe. Das Gebiet der bewährten, aber ein wenig in Vergessenheit geratenen Alizarinsaphirole, -cyanine und -irisole erfreut sich einer neuerlichen Bearbeitung. Eine Steigerung von Glanz und Schönheit der Färbungen von Alizarinreinblau und -grün ergibt der Ersatz des Phenyls der Arylaminogruppe durch Cyclohexyl oder Cycloacyl. Man findet auch die Angliederung eines Sulfonrestes in 5-Stellung und die Einführung alkoholischer Hydroxyle und externer Sulfosäure- oder Carbonylgruppen, wodurch die Löslichkeit und das gleichmäßige Färben gefördert werden. Aber auch Benzoyl- und Benzolsulfonylester, sowie Aminophenylimidazolone, ferner Diaminodiphenylmethane, Aminoazoverbindungen und die Reste von Aminozimtsäureamiden und von o-Aminoazobenzolsulfosäure; auch basische Gruppen an Stelle des Phenyls werden vorgeschlagen. Abwandlungen des Alizarincyaningrüns erhielt man durch Ersatz des einen Phenylrestes durch den Rest von Pyren oder von Chrysen. Weiter treten Abkömmlinge auf der 1,4-Diaminoanthrachinoncarbonsäure. Nahe Verwandte des Alizarins und des Alizarincyanins, sowie Oxypyrensulfosäuren sind gute chromierbare Wollfarbstoffe. Die Salicylsäuregruppierung im Anthracenkern ist nicht so wirksam wie eine externe Salicylsäuregruppe. Beachtenswert sind auch Verbindungen, die einen Heteroring in der 1,9-Stellung des Anthrachinons aufweisen, wie die Isothiazol-, Thiophen- und Pyrazolanthrone und ein Thiapyrimidin-schwefeloxyd. Jedoch gehören auch Furan- oder Indolringe in Verbindung mit Anthrachinon dazu. Endlich erscheint das so lange brach gelegene Phenanthrenchinon auch als brauchbare Komponente für saure Farbstoffe. Recht wissenswert sind die Versuche, Carboxylgruppen eines Farbstoffes durch eine saure Nachbehandlung auf der Faser in Laktame umzuwandeln und dadurch den Farbstoff unlöslich und seine Färbung walkecht und kochecht zu machen. — Farbstoffe anderer Zusammensetzung. Neuerungen betreffen die Triphenylmethan-Farbstoffe. Die Echtheiten ihrer Färbungen lassen sich durch Einführung bestimmter Alkylreste wesentlich verbessern. Chromierbarkeit erzielen die Salicylsäure- und 8-Oxychinolin-Reste (Kolloid-Z. **113**, 111, 1949). Selbst die Nitrofarbstoffe sind verbessert worden, und zwar durch Cyan- oder Sulfoxydgruppen oder durch Reste zur Förderung ihrer Löslichkeit. Auch kennt man heute Phenoxazine mit Nitrogruppen. Schließlich soll noch erwähnt sein, daß Rubicen durch Einführung von Sulfogruppen rote Wollfarbstoffe ergibt, und daß man Wolle nach der Methode Naphthol AS färben kann, wenn man die Natronlauge größtenteils durch Wasserglas, Pyrophosphat oder organische Basen ($C_2H_5 \cdot NH_2$) ersetzt.

K. Brass (Prag, z. Zt. Lindau)

Kramer, M. und W. Graeser-Badenweiler, **Nachweis von Kunstharzen in knitterfest behandelter Viskose-Kunstseide mit Tollens-Reagenz bzw. Kitonreinblau V.** (Textilber. **33**, 226, 1952). (4 S.)

Daß die Einlagerung amorpher Kunstharze in die Zellulosefaser das Knittern der letzteren erheblich erschwert, ist bekannt und begründet (siehe z. B. Gutmann, Textilber. **31**, 639, 1950). Der Nachweis der Einlagerungen ist wichtig. Entsprechend der chemischen Natur dieser Harze kann man sie (I) mit sauren Farbstoffen färben. Da diese von der Zellulose nicht aufgenommen werden, so lassen sich in geharzten Zellulosefasern die Harze erkennen, wenn man die Fasern mit einem der genannten Farbstoffe färbt (z. B. Elöd, Kitonechtblau). Nach einem Verfahren (II) von Bernegger sollen Harze, die bei alkalischer Hydrolyse Formaldehyd abspalten, in Tollens-Lösung eine Silberausscheidung hervorrufen, die Erkennung und Beurteilung der Harze ermöglicht. Die Verfasser untersuchten mikroskopisch (580-1000fache Vergr.) 60-μ-Schnitte geharzter Zellwollefaser nach beiden Methoden und schließlich auch Zellwollgewebe. Es zeigte sich, daß die Versuche nach II nicht entsprachen, und daß das Verfahren I sowohl für die Art der Verteilung der Kunstharze in der Faser als auch zur Beurteilung des Harzes mit Erfolg verwendet werden kann.

K. Brass (Prag, z. Zt. Lindau)

Beste, L. F. und R. M. Hoffman, **Die elastischen Eigenschaften von Fasern und Geweben.** (Textilber. **33**, 241 (1952). (3 S.)

Die Verfasser führen neue Begriffe ein. Die Resilienz (wörtlich Zurücktretung, Aufhebung, Zurückspringen einer deformierten Substanz, also eine Art mechanischer Thixotropie) verlangt die Berücksichtigung auch anderer Faktoren, z. B. der Steifheit. Resilienz wird auch als Elastizität im erweiterten Sinn oder als Ausdruck eines abnehmenden Elastizitätsmoduls aufgefaßt. Man kann Steifheit, abnehmenden Modul und Ausmaß der Erholung von einer Deformation in ein dreidimensionales System eintragen und ist dann in der Lage, neue Fasern in bezug auf ihr mechanisches Verhalten zuverlässig zu kennzeichnen. — Da die Vorgeschichte der Faserproben maßgebend für ihre mechanischen Eigenschaften ist, dürfen Messungen nur an Fasern durchgeführt werden, die ausgerüsteten Geweben angehörten, oder an Fasern, die einer einheitlichen Vorbehandlung unterworfen waren. Für die Steifheit gegen Verbiegung stellt der E-Modul, wie er im Dehnungsversuch anfällt, ein hinreichendes Maß dar. Für Baumwolle ist das Verhältnis zwischen Spannung und Dehnung nahezu konstant. Die Steifheit ist fast unabhängig von der Dehnung. Wolle aber wird beim Dehnen deutlich weniger steif, sie wird nachgiebiger. Ein weiterer Begriff ist die Nachgiebigkeit, nämlich der reziproke Wert der Steifheit, oder Dehnung dividiert durch Spannung. In einer Schar von berechneten Spannungs-Dehnungs-Kurven liegt auch eine Gerade, die angibt, daß die Geschwindigkeit, mit der sich die Nachgiebigkeit ändert, gleich Null ist. Der Geschwindigkeit 1,5 entspricht die Kurve der Wolle, und eine negative Geschwindigkeit entspricht der Nylonfaser. Auch der Begriff Nachgiebigkeitsverhältnis (CR) wird eingeführt, und es werden in einer Tabelle 22 Fasern einschließlich Glas und Asbest mit Modul und CR zusammengefaßt. Die Angaben trug man graphisch auf und erhielt so 2 Dimensionen (Abszisse CR, Ordinate E-Modul) einer sog. Relienzkarte, in der alle Textilfasern aufgenommen werden können. Alles, was für die Bewertung der verschiedenen Fasern aus ihr herausgelesen werden kann, wird besprochen, ebenso die Merkmale für die Erholung der Fasern, als Beispiel diejenige von Geweben nach dem Knittern. — Alle Messungen sollen bei gewöhnlichen Feuchtigkeiten (60 bis 90%) und Temperaturen (21°) vorgenommen werden.

K. Brass (Prag, z. Zt. Lindau)

X. Nahrungsmittel (einschließlich Gärungserzeugnisse)

Traitteur, H., **Neuere Arbeiten über Melanoidine.** (Brauwissenschaft **1951**, 153).

Es wird eine Literaturübersicht über den heutigen Stand der Melanoidinforschung unter Einbeziehung eigener, erst teilweise veröffentlichter Arbeiten gegeben. Nomenklatur, Geschichte, Vorkommen und Bedeutung der Melanoidine, der wichtigsten Farbstoffe des Malzes und des Bieres, werden behandelt, die p_H-Abhängigkeit, der Einfluß der Amino- und Carboxylkomponente auf die Bildungsgeschwindigkeit der Melanoidine besprochen und ihre Bedeutung für die Vorgänge beim Darren des Malzes diskutiert. Melanoidinbildungstheorien werden kritisch erörtert und neuere Arbeiten zur Konstitution, die furanoide Ringsynthesen in Erwägung ziehen, kurz gestreift.

H. Lüers (Rottach-Egern)

Winter, H., **Über Kondensationsprodukte von Harnstoff mit Kohlehydraten.** (Brauwissenschaft **1951**, 113).

Kohlehydrate mit reaktionsfähiger Karbonylgruppe reagieren mit Harnstoff unter Kondensation zu dunkelbraun gefärbten Produkten, welche mit den Melanoidinen große Ähnlichkeit besitzen. Das Kondensationsprodukt aus Glukose und Harnstoff wird näher untersucht und die Art seiner Stickstoffverteilung und Bindung diskutiert. Als Bruttoformel paßt am besten $C_{12}H_{18}N_3O_6$, woraus sich ein MG von 300 ergibt. Die üblichen Methoden der MG-Bestimmung lieferten keine brauchbaren Werte. Keinesfalls aber liegt ein Makromolekül vor, da sich das Produkt echt und nicht kolloid löst.

H. Lüers (Rottach-Egern)

Hopkins, R. H.-Birningham, **Eiweißstabilität von fertigem Bier.** (Brewers Guardian **79**, **2**, 30, 1950). (6 S.)

Die meisten Trübungen des Bieres bestehen aus Protein-Tanninaggregaten, deren Unlöslichkeit mit zunehmender Teilchengröße zunimmt. Kältetrübung des Bieres und Kühltrübung der Würze dürften weitgehend derselben Muttersubstanz entstammen. Obwohl die Oxydationstrübung aus der Kältetrübung sich bilden kann, scheint sie doch anders zusammengesetzt zu sein. Partikel mit MG von über 40000 bedingen sichtbare Trübungen, solche um 10000 ergeben guten Schaum, doch können sie im Laufe der Zeit unter Aggregation Trübungen verursachen. Spuren von Schwermetallen (Zinn, Kupfer, Eisen) fördern die Neigung zur Trübung. Nach Ansicht des Autors ist die beste Methode zur Stabilitätsprüfung der J. T-Test (mit 2,6-Dichlorphenolindophenol), ferner die Ammonsulfatfällungsgrenze nach Hartong. Bestes Mittel zur Verhütung der Kältetrübung ist die Anwendung proteolytischer Enzyme, während der früher häufige Tanninzusatz als gefährlich erachtet wird.

H. Lüers (Rottach-Egern)

Specht, W.-Weißenturm, **Bitterstoffextraktion durch Ultraschall, ein Verfahren zur rationellen Hopfung des Bieres.** (Brauwelt **1951**, 902). (6 S.)

Praktische Versuche haben ergeben, daß durch Behandlung mit Ultraschall eine bedeutend bessere Ausnützung des Hopfens zu erreichen ist, so daß beträchtliche Einsparungen an Hopfen ohne Beeinträchtigung von Qualität und Geschmack des Bieres erzielt werden können. Die einwandfreien praktischen Erfahrungen sind noch durch wissenschaftliche Erkenntnisse zu unterbauen. Abgesehen von der Umwandlungsrichtung der Bitterstoffe beim Kochen der beschallten Hopfen-

extraktlösungen erscheint die Prüfung des Dispersionszustandes (molekular oder kolloid) richtig, in dem sich die Bitterstoffe nach der Ultraschallextraktion des Hopfens in Lösung befinden, wobei gegebenenfalls auf Unterschiede bei Verwendung von Wasser oder Bierwürze als Extraktionsmittel zu achten ist.

H. Lüers (Rottach-Egern)

Währer, P.-Brescia, **Kieselgurfiltration von Würze und Bier.** (Brauwelt **1951**, 1053). (6 S.)

Bei der Filtration von Bieren mit Kieselgur beschränkt sich der Einfluß des Filtermaterials praktisch nur auf eine mechanische Siebwirkung, Adsorptionswirkungen treten bei den in der Praxis üblichen Kieselgurmengen nicht meßbar in Erscheinung. Die Wirtschaftlichkeit des Kieselgurschlichenfilters wächst mit der Menge des zu filtrierenden Bieres, und seine Leistung liegt weit über derjenigen anderer Filtersysteme.

H. Lüers (Rottach-Egern)

Harreis, F.-Rio de Janeiro, **Der Bierseparator, seine Brauchbarkeit zur Herstellung stabiler Biere in den Tropen.** (Brauwelt **1951**, 1135). (3 S.)

Praktische Versuche haben gezeigt, daß für Biere mit geringer Lagerzeit der Separator eine hervorragende Vorklärmaschine ist, die auch im Großbetrieb zu beträchtlichen Einsparungen führt. Der Separator macht die Massefiltration völlig unabhängig vom Bieralter. Das mit dem Separator vorgeklärte und mit dem Massefilter glanzfein filtrierte, für Tropen behandelte Bier ist stabil gegen Kälte. Voraussetzung ist, daß das Bier vor der Separierung genügend lange tiefgekühlt wird, um instabiles kälteempfindliches Eiweiß in grobdisperser Form zur Ausscheidung zu bringen.

H. Lüers (Rottach-Egern)

de Clerck, J.-Löwen, **Haltbares Bier in Flaschen und Fässern.** (Brauwelt **1951**, 1161). (4 S.)

Es handelt sich hier um eine Verbesserung der biologischen Haltbarkeit des Bieres, die durch eine wesentliche Verbesserung der Desinfektionstechnik erreicht wird. Denn ein am Lagertank biologisch einwandfreies Bier wird meist auf dem Abfüllweg infiziert. Der neue Gedanke, welcher der Verbesserung der Desinfektion von Leitungen, Apparaten und Geräten zugrunde liegt, beruht darin, durch Chemikalien von sehr niedriger Oberflächenspannung ein tiefes Eindringen der Desinfektionslösung in feinste kapillare Räume der Apparate zu ermöglichen (penetrating disinfection). Dabei können die betreffenden Chemikalien entweder selbst schon Desinfektionsmittel sein, oder sie können, wenn sie es nicht selbst sind, infolge ihrer hohen Oberflächenaktivität die Tiefenwirkung bislang bekannter Desinfektionsmittel wesentlich erhöhen. Als oberflächenaktive Chemikalien geeigneter Art kommen eine Reihe von quaternären Ammoniumbasen in Betracht.

H. Lüers (Rottach-Egern)

Grommer, S.-Wien, **Die Lichtempfindlichkeit von Bier.** (Mitt. Versuchsanst. Gärungsgew. Wien **1950**, Heft 1). (3 S.)

Einwirkung von Licht verändert den Geschmack des Bieres. Systematische Versuche über den Lichteinfluß auf Bier wurden mit Hilfe einer Fluoreszenztageslichtlampe bei konstanter Temperatur auf Bier in Flaschen verschiedener Glasfarbe durchgeführt, wobei die Veränderungen des Bieres analytisch durch Messung des Redoxpotentials (r_H) verfolgt wurden. Änderungen des r_H von 15 mV wurden als mäßig, solche von mehr als 65 mV als sehr hoch und unbefriedigend betrachtet. Am besten hinsichtlich Lichtschutz bewährten sich Flaschen aus braunem Glas, am schlechtesten farblose Flaschen.

H. Lüers (Rottach-Egern)

Kolbach, P.-Berlin, **Das p_H-Optimum für die Eiweißkoagulation beim Würzekochen.** (Die Brauerei **1950** Wissenschaftl. Beilage Nr. 10, S. 73). (3 S.)

Das p_H-Optimum für die Koagulation der Eiweißkörper verschiebt sich von über 6,8 bei der Maische auf etwa 6 bei der Vorderwürze, 5,3 bei der Pfannenvollwürze und 5 bei der Ausschlagwürze. Der Einfluß des Hopfens auf das p_H der Eiweißkoagulation äußert sich dahingehend, daß im p_H-Bereich von 4,7 bis 5,8 um so mehr Eiweiß koaguliert, je niedriger das p_H ist. Zwischen p_H 5,1 und 5,8 ist der Unterschied ziemlich groß, zwischen p_H 4,7 und 5,1 ist er unerheblicher.

H. Lüers (Rottach-Egern)

Conway, E. J. und M. Downey, **Die p_H-Werte der Hefezelle.** (Biochem. J. **47**, 355, 1950).

Nach drei verschiedenen Methoden, Gefrieren und Auftauen, Eindringen von Essigsäure und Kohlensäure, wurde der p_H-Wert im Inneren der Hefezelle übereinstimmend zu 5,8 gefunden. Mit Hilfe von Glyzerinsäure, die nur in die äußeren Zellbezirke eindringt, ließ sich feststellen, daß der p_H-Wert der äußeren Bezirke mit dem des Zellinneren übereinstimmt. Bei Gärung in 5%iger Glukoselösung ergab sich, daß der äußere Stoffwechselbereich deutlich saurer, das Zellinnere alkalischer wird, als es im Ruhezustand der Fall war.

H. Lüers (Rottach-Egern)

XIV. Ton, Zement, Glas, anorganische Farbstoffe

Ramsauer, R.-Witten (Ruhr), **Über den Einfluß von Flüssigkeiten auf die mechanische Oberflächenvergrößerung von Glas.** (Glastechn. Ber. **24**, 239, 1951). ($8^1/_4$ S.)

Verf. bespricht Schleifmessungen mit Karborundum und weitere Abriebmessungen mit anderen Schleifmitteln an Glas. Der Einfluß von Flüssigkeiten läßt sich nicht allein aus einer Herabsetzung der freien Grenzflächenenergie des Glases erklären. Gleichzeitig wird auch die Härte des Schleifkornes beeinflußt. Durch Messungen des Sedimentvolumens von Glaspulver wird bestätigt, daß die Veränderung der Grenzflächenenergie durch Adsorption bei Glas nicht mit einer Veränderung des Abriebes parallel gehen muß. Offensichtlich kommt auch der Ableitung der in der Bruchzone entwickelten Wärme durch die Flüssigkeit eine Bedeutung zu. Bohrleistungsmessungen zeigen, daß bei einem andersartigen Bearbeitungsvorgang die verschiedenen Einflüsse andersartig zusammenwirken können.

G. Haase (Frankfurt/M.)

Dietzel, A.-Ostheim v. d. Rhön, **Reaktionen und Haftung zwischen Glas und Metall beim Verschmelzen.** (Glastechn. Ber. **24**, 263, 1951). (5 S.)

Verf. unterscheidet drei Typen für den Haftmechanismus Glas/Metall: 1. rein mechanische Verzahnung (haftoxydhaltige Emails auf Eisen, Aufrauhung durch elektro-chemische Korrosion), 2. Haften des Glases über eine Oxydschicht, 3. Haften des Glases ohne Oxydschicht an solchen Metallen, die Sauerstoff in Form eines Oxyds merklich lösen.

G. Haase (Frankfurt/M.)

Herrmann, E. und J. Stipetic-Zagreb, **Über den Ausrührvorgang von Tonerdehydrat nach Bayer.** (Rad Jugosl. Akad. **277**, 165, 1950). (46 S., kroatisch).

Eingehend wurde der Einfluß der Teilchengröße des Impfstoffes auf den Zersetzungsvorgang der Natriumaluminat-Lösungen untersucht. Die Versuche wurden kinetisch durchgeführt unter Beibehaltung der Bedingungen des Bayer-Verfahrens. Auf Grund der erhaltenen Resultate konnte festgestellt werden, daß nur Aluminiumhydrat imstande ist, die Kristallisation hervorzurufen, und man versuchte den Reaktionsmechanismus des Impfprozesses in Verbindung mit den neueren Theorien der Keimbildung zu erklären. Weiterhin wurde gezeigt, daß die Hydrolyse bei der Zerlegung des Aluminat-Komplexes eine vollkommen untergeordnete Rolle spielt. Der Ausrührvorgang kann aber als autokatalytischer Prozeß betrachtet werden.

E. Matijević (Zagreb)

Herrmann, E., I. Dvornik, O. Korelic und V. Matkovic-Lozovac, **Untersuchungen über die Dekantation von Rotschlamm aus Drnis-Bauxit.** (Arhiv kem. **23**, 82, 1951). (22 S., kroatisch mit deutscher Zusammenfassung)

Es wurden Versuche mit der Dekantation von Rotschlamm aus Drnis-Bauxit, der bei der Trennung von Aluminatlösung nach dem Bayer-Verfahren beträchtliche Schwierigkeiten verursacht, durchgeführt. Zur Erfassung aller Reaktionsmerkmale erwies sich als notwendig, folgende Faktoren heranzuziehen: 1. Die Struktur und Sekundärstruktur des Bauxits. 2. Die Art des Ablaufs der Reaktionen der Einzelkomponenten, ihre Bildungsweisen und reaktionskinetischen Merkmale. 3. Die Struktur und Aufteilungszustände der Rotschlammgallerte. — Die Erscheinungen der schlechten Dekantation sind auf keine Stoff-, sondern auf eine Zustandseigenschaft des Rotschlamms zurückzuführen. Die Wirkung des Mehls auf die Beschleunigung des Aggregations- und Dekantations-Vorganges wurde eingehend untersucht. Graphisch dargestellt wurde der Einfluß von Korngrößengemischen in Mehl, der zugegebenen Menge des Mehls, sowie die Unterschiede in der Wirkung des Mehls bei Zugabe in den Autoklaven oder bei der Verdünnung in verschiedener Zeit des Absetzens des Rotschlamms. Zuletzt zeigten die Versuche über die Peptisation des Rotschlamms, daß die Zugabe von Mehl die Peptisation zurückdrängt und sogar auch beseitigen kann. Die Resultate der Peptisation lassen ferner den Schluß zu, daß die mineralogischen Komponenten des Bauxits die Größe kolloider Dimensionen besitzen.

E. Matijević (Zagreb)

Taylor, H. F. W.-London, **Identifizierung des zementierenden Materials in Leicht-Kalksandsteinen.** (Journ. Appl. Chem. **2**, 3, 1952). (2 S.)

Durch chemische und optische Analyse wird gezeigt, daß das zementierende Material im Leicht-Kalksandstein die Zusammensetzung 1,28 $CaO \cdot SiO_2 \cdot 2{,}05\ H_2O$ aufweist und den Brechungsindex 1,52—1,54 besitzt. Röntgenanalysen ergaben, daß dieser Anteil identisch ist mit Ca-Silikathydraten, die vom Verf. (Journ. Chem. Soc. **1950**, 3682) hergestellt und beschrieben wurden, und deren Zusammensetzung zwischen $CaO \cdot SiO_2 \cdot$aqu. und 3 $CaO \cdot 2\ SiO_2 \cdot$aqu. liegt. Es wird angenommen, daß auch im hydratisierten Portlandzement ähnliche Verbindungen vorliegen.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Mehmel, M. F.-Hochstadt, **Keramische Reaktionen im festen Zustande.** (Ber. Deutsche Keram. Ges. **28**, 690, 1951). ($10^1/_2$ S.)

Nach einem allgemeinen Überblick über Reaktionen im festen Zustande gliedert Verf. die entsprechenden keramischen Reaktionen in Adsorptionsreaktionen (reine Oberflächenadsorption und intralamellare Adsorption) und Sinterreaktionen (mit und ohne stoffliche Veränderungen). An Hand der Beispiele Rutil und Porzellan werden Reaktionsverhältnisse und Reaktionsphasen bei der Sinterung eingehend beschrieben. Es kann Verf. zugestimmt werden, daß wachsende Erkenntnisse auf diesem Gebiete sicherlich Verbesserungen in der praktischen Brandführung zur Folge haben werden.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

XV. Metallforschung (einschließlich Sintermetalle)

Meyer-Hartwig, E.-Parcines-Partschins (Italien), **Über Halbmetalle mit kontinuierlichen Übergangseigenschaften zwischen Metall und Keramik. V. Kapillarhalbleiter.** (Z. Metallkunde **42**, 302, 1951). (7 S.)

Die Einführung von Grenzmodellen ergab die Grundlagen für die Berechnung von möglichen Kombinationen metallischer und keramischer Werkstoffe bezüglich ihrer elektrischen Eigenschaften. In vielen Fällen ist es unmöglich, bei kontinuierlicher Änderung der Mischungsanteile eine Kombination ohne Wertesprung durchzuführen. Auf Grund dieser Zusammenhänge wird ein Modell in Gestalt der Kapillarhalbleiter entwickelt, welches dem möglichen Idealzustand zu entsprechen scheint. — In einfacher Weise gelang die Verwirklichung des Kapillarhalbleitermodelles. Z. B. durch Ausnutzung der keramischen Kapillarität, Sintern bei hohem Metalldampfdruck und unter Bedingungen, welche die Diffusion Metall—Keramik und Keramik—Metall verstärken, entstand eine neuer Werkstoff mit weitgehender Variationsmöglichkeit.

Für Halbmetalle werden Widerstandswertefolgen zwischen den metallischen und keramischen Werten wiedergegeben. Für Kapillar-Heiß- und -Kaltleiter werden Meßergebnisse im Temperaturfeld mitgeteilt. Auf den Stand der Entwicklungsarbeiten an Heizstäben wird kurz hingewiesen.

F. Peters (Hagen)

Bablik, H.-Wien, **Innere Oberflächen beim Feuerverzinken.** (Metall **5**, 479, 1951). (1 S.)

Beim Verzinkvorgang ist nicht nur die grobe, mit freiem Auge sichtbare Eisenoberfläche maßgeblich, sondern auch noch feinere Oberflächen, die im Gebiet mikroskopischer Auflösung liegen und weiter hinunter gehen bis zum Gebiet atomarer Einlagerungen in Mischkristallen.

F. Peters (Hagen)

XVI. Technische Öle, Schmiermittel, Brennstoffe

Kölbel, H. und F. Engelhardt-Homberg/Niederrhein, Rheinpreußen A.G., **Synthese von Kohlenwasserstoffen und sauerstoffhaltigen Verbindungen aus Wasser und Kohlenoxyd.** (Erdöl und Kohle **5**, 1, 1952). ($8^1/_4$ S.)

Nach einer Übersicht über die von den Verff. in den letzten Jahren durchgeführten Untersuchungen über den Mechanismus der CO-Hydrierung wird über die erfolgreichen Versuche berichtet, CO mit H_2O in einer Stufe und mit guter Ausbeute zu flüssigen und festen Kohlenwasserstoffen und sauerstoffhaltigen Verbindungen umzusetzen. — Von den nachfolgenden Möglichkeiten einer CO-Reduktion:

$CO+3H_2 = (-CH_2-)+2H_2O+29{,}9\,kcal/mol$ (I)
$CO+2H_2 = (-CH_2-)+H_2O+39{,}4\,kcal/mol$ (II)
$2\,CO+H_2 = (-CH_2-)+CO_2+48{,}9\,kcal/mol$ (III)
$3\,CO+H_2O = (-CH_2-)+2CO_2+58{,}4\,kcal/mol$ (IV)

weist IV die größte Reaktionswärme auf. Diese vier Reaktionen unterscheiden sich in der Reaktionswärme jeweils um ein Einfaches bzw. Vielfaches der Reaktionswärme der Wassergasreaktion: $CO + H_2O = CO_2 + H_2 + 9{,}5$ kcal. Die Reaktion IV des vorliegenden Verfahrens hat eine um 20 kcal/mol größere Reaktionswärme als die Fischer-Tropsch-Reaktion II. Bei 200° ist die Affinität der Reaktion IV etwa um den Faktor 2 größer als die Reaktion II. Die freien Energien der Reaktionen I—IV unterscheiden sich um ein Einfaches oder Vielfaches der freien Energie der Wassergasreaktion. Die Bildung von Kohlenwasserstoffen nach IV ist nach den Gleichgewichtskonstanten bis 500° möglich. Die besprochenen Reaktionen unterscheiden sich in den Temperaturen, für welche $K_{Gl} = 1$ ist, jeweils um 50°. Der log k nach IV ist etwa doppelt so groß wie jener nach II. — Der wirkliche Verlauf der Synthese ist durch Reaktionsgeschwindigkeit, selektive Aktivierung durch Katalysatoren und andere Faktoren bestimmt. Gearbeitet wird vorzugsweise bei 210—260° unter Normal- oder Überdruck, mit Fe, Co, Ni und anderen Katalysatoren, bei einem Umsatz von $>$ 90%. Ausbeute bis zu 216 g Kohlenwasserstoffe + sauerstoffhaltige Verbindungen je m³ angewandtes CO. Das Reaktionsprodukt enthält neben Paraffinen bis zu 60% Olefine und bis zu 40% sauerstoffhaltige Verbindungen. Das H_2O/CO-Verhältnis muß 1 : 2 bis 1 : 3 betragen. Es können alle CO-haltigen Gase verwendet werden, soweit sie von Kontaktgiften befreit sind. Mit steigendem Druck steigt der Gehalt an O-haltigen Verbindungen (Alkoholen) im Endprodukt.

K. Steiner (Dachau)

Koetschau, R.-Hamburg, **Feinstrukturen von Mineralöl-Farbkurven auf Grund von Untersuchungen im Pulfrich-Photometer mit spektraler Lichtzerlegung (Monochromator).** (Erdöl und Kohle **5**, 83, 1952). ($7^1/_2$ S.)

Die Messung der Extinktion viskoser Mineralöle im Pulfrich-Photometer mit Monochromator soll Feinstrukturen typischer Farbkurven im sichtbaren Gebiet exakt und zahlenmäßig zum Ausdruck bringen. Mittels der seit 1933 entwickelten Grundbegriffe will Verf. die Mineralölanalyse durch den Faktor „Farbe" vervollständigen, was für die Kennzeichnung von Alterungs- und Raffinationsvorgängen sowie für den Nachweis von Zusätzen und ihres Einflusses von Wichtigkeit ist. Die von der Fa. Zeiss gelieferte Apparatur ermöglichte die Bestimmung von Durchlässigkeitswerten in Abständen von 100 bzw. 50 ÅE. Die Messungen wurden an einem pennsylvanischen Bright-Stock, einem Texas-Raffinat und einem Synthese-Öl und an deren Hellölen vorgenommen. Die typischen Farbkurven der 6 Versuchsöle waren im Gebiet Orange-Blau konvex zur Abszisse gekrümmt. Das aromatenreiche Texas-Raffinat zeigt eine auffällige Konstanz des Koordinationsproduktes $(3 + \log k)\cdot\lambda$, das Synthese-Öl und sein Hellöl ergaben dagegen konstante Produkte mit den Quadraten bzw. Kuben der Wellenlängen, also hyperbolische Strukturen. Die übrigen Öle zeigten analoge Strukturen, jedoch traten hier gebrochene Exponenten auf. — Die den Tangens im System ν^* darstellende typische Konstante $K\nu^*$ behält auf Grund der sehr eingehenden Messungen ihre praktische Bedeutung; in Verbindung mit einem Bezugsgeradensystem genügt sie für die schematische Beurteilung von Alterungsvorgängen. Legt man jedoch die log log log-Werte der Lichtabsorptionsmessungen als Funktion der Wellenzahlen, also das System log ν^* zugrunde, so erhält man für das sichtbare Spektralgebiet die den Näherungs-Potenzfunktionen entsprechenden „Farbgeraden", deren Tangens $\varkappa\nu^*$ als höhere Farbkonstante und als „Farbindex" anzusprechen ist. Filtriertes Hg-Licht reicht für die Ermittlung von Feinstrukturen praktisch aus.

K. Steiner (Dachau)

Reisemann, E.-Königstein (Taunus), **Vakuum-Destillationsanlagen für Mineralöle.** Neuere Entwicklung in den USA, Vergleich mit den Bauarten in Europa. (Erdöl und Kohle **5**, 161, 1952). (6 S.)

Bei den neuen Vakuum-Destillationsanlagen in den USA wird das Schwergewicht auf schonendste Behandlung des Öls gelegt, d. h. es wird bei möglichst niedrigen Temperaturen destilliert und für möglichst kurze Aufenthaltszeit bei den Höchsttemperaturen Sorge getragen. Neben Ölerhitzungsöfen quaderförmiger Bauart mit waagrechten Rohren haben sich zylindrische Öfen sehr bewährt. Die Weiterentwicklung der Fraktionierkolonnen und der Kondensation mit geringstem Druckverlust für die Dämpfe ist im Gange. Durch leistungsmäßig genauere Abstimmung der einzelnen Apparate aufeinander läßt sich an Bauaufwand und an Grundfläche sparen. Auch in Deutschland sucht man diesen Zielen unter Berücksichtigung der Ergebnisse aus technischen Nachbargebieten näher zu kommen.

K. Steiner (Dachau)

Kadmer, E. H., **Ein Beitrag zur Kolloidstruktur technischer Öldispersionen.** Vortrag München 1951. (Erdöl und Kohle **12**, 771, 1952). ($6^3/_4$ S.)

Während Wasser/Öl-Dispersionen nur in der Kosmetik ausgedehntere Verwendung finden, haben Öl/Wasser-Dispersionen große technische Bedeutung. Sog. Bohröle werden durch Quellen und Lösen von Seifen und Emulgatoren in Mineralölen gewonnen, deren wäßrige Emulsionen mit einem p_H 8—9 bei der Eisenbearbeitung verwendet werden. Sie sind blank, viskos und gehorchen nicht mehr den Gesetzen newtonscher Flüssigkeiten. Ihr Emulgatorbedarf ist von der Viskosität abhängig und schwankt zwischen 15 und 50%. Je höher der Raffinationsgrad eines Öls, also je geringer sein Gehalt an organischen O- und S-Verbindungen, desto größer der Emulgatorbedarf. Die Emulsionen sog. Reiß- oder Spinnschmälzen für die Textilindustrie sind dagegen sauer. Diese Schmälzen werden aus Ölsäure unter Zusatz von Ölseifen und Emulgatoren hergestellt. Lederlikker (von liquor) für die Fettung lohgarer Häute enthalten Transeife, Mineralöl, Transulfonat und zweckmäßig etwas echte Sulfonate. Bei Arbeiten mit technischen Emulsionen empfiehlt sich das Herstellen einer Stammemulsion stets vor dem Eingießen in den Wasserüberschuß. Maschinenschmierfette sind kolloide Öldispersionen mit Alkali- oder Metallseifenzusatz, deren Kristallgitter noch erhalten ist. — In in Kraftfahrzeugmotoren gebrauchten, „gealterten" Ölen lassen sich Rußdispersionen durch Zusatz metallorganischer Verbindungen, der sog. „Heavy-Duty-Additives" auf höchstmöglichen Dispersionsgrad bringen.

K. Steiner (Dachau)

Green, S. J. und M. J. F. Olden, **Die unlöslichen Anteile des Steinkohlenteers. VIII. Wasser im Teer.** (J. Appl. Chem. **1**, Suppl. Issue **2**, 99, 1951). (4 S.)

Die Stabilität von Teer/Wasser-Emulsionen hängt von dem vorhandenen Anteil in Teer unlöslicher Bestandteile sowie von dem vorhandenen Anteil an Säuren ab. Bei Abwesenheit teerunlöslicher Stoffe sind derartige Emulsionen nicht beständig. Die Ausflockung durch ein mit Wasser nicht mischbares Lösungsmittel wird vermutlich durch einen Wasserzusatz verhindert,

während bei Anwesenheit eines mit Wasser mischbaren Lösungsmittels der gegenteilige Vorgang eintritt. Die Versuche wurden mit sorgfältig entwässertem Teer unter Zusatz von Alkohol bzw. Xylol vorgenommen.

K. Steiner (Dachau)

Mensier, P. H., Inst. de Recherches pour les Huiles et Oléagineux (I. R. H. O.), Paris. **Verwendung vegetabilischer Öle als Treibstoff.** (Oléagineux **7**, 69, 1952). (6 S.)

Bereits im letzten Kriege wurden in den französischen Kolonien Versuche zur Gewinnung von Treibstoff durch Cracken vegetabilischer Öle unternommen. Einen anderen Weg zur Erreichung des gleichen Zieles bietet die Alkoholyse solcher Öle. Nach Prof. Chavanne (Univ. Brüssel) erhält man durch mehrstündiges Erhitzen von Palmöl mit überschüssigem absolutem Alkohol bei 100° unter Zusatz von 2% H_2SO_4 ein Estergemisch, das nach der üblichen Reinigung einen Heizwert von 8300 kcal/Lit. und einen Flammpunkt von 193° aufweist und als Treiböl geeignet ist. Im I. R. H. O. vorgenommene Versuche ergaben, daß man sich vorteilhafter eines für den menschlichen Genuß nicht mehr geeigneten, 30—40% freie Fettsäure enthaltenden Palmöls bedienen kann, das mit der gleichen Gewichtsmenge 1% HCl enthaltenden Methylalkohols durch mehrtägiges Stehen bei tropischer Temperatur in 95%iger Ausbeute ein Estergemisch mit folgenden Werten ergibt: D = 0,873, Engler-Viskosität (20°) 1,71, Heizwert pro Lit. 7720—8340 kcal., Flammpunkt 183°, Erstarrungspunkt 15°, Conradson-Index 0,64%; C = 76,43%, H = 12,22%, O = 11,24%. Gegenüber Treiböl weist das Produkt mit Ausnahme des hohen Erstarrungspunktes und eines um 6,5% höheren Verbrauchs zwar keine technischen, wohl aber zahlreiche wirtschaftliche Nachteile auf, die seine Verwendung als Treibstoff derzeit als nicht aktuell erscheinen lassen.

K. Steiner (Dachau)

XVII. Laboratoriumsverfahren

a) Methoden und Geräte

Neubauer, R.-Marl (Westf.), **Hochempfindliches, temperaturkompensiertes Aräometer für Betrieb und Laboratorium.** (Chem.-Ing.-Technik **23**, 502, 1951). ($1^1/_2$ S.)

Ein Gerät für Durchflußmessungen wird beschrieben, in dem die Temperaturkompensation durch Verbindung des Aräometers mit einem Thermometer erreicht wird (Anstieg des Flüssigkeitsfadens um den gleichen Betrag, um den das Aräometer absinkt). Anwendungsbeispiele: Höchstdruckkesselwasser (Thermometerflüssigkeit = Kesselwasser mittlerer Dichte, Fehler in der Dichtebestimmung ± 0,00001 g/cm³), Trinkwasser, Flußwasser, Natriumchloridsole, Salzsäure, Salpetersäure, Zuckerlösungen, Kunststoffemulsionen.

G. Haase (Frankfurt/M.)

Lankes, J. Chr., E. Orlamünder und G. Wassermann-Clausthal, **Der Leuchtschirm als Hilfsmittel bei Röntgen-Feinstrukturuntersuchungen.** (Z. Metallk. **42**, 300, 1951). (2 S.)

Die Empfindlichkeit der gegenwärtig gebräuchlichen hochwertigen Leuchtschirme reicht aus, dem Auge in vielen Fällen mit hinreichender Schärfe für die erste Orientierung Interferenzbilder unmittelbar sichtbar zu machen. Anwendungsmöglichkeiten: Einkristalle, starke Interferenzringe grobkristalliner und texturbehafteter Materie. Die Arbeitsweise wird mit einigen untersuchten Beispielen besprochen. Nachleuchtende Schirme halten das Bild fest. Verbesserungen in der Lichtstärke der Leuchtschirme dürften zu einer Erweiterung des Anwendungsbereiches auf feinkristalline Proben und Pulver führen.

G. Haase (Frankfurt/M.)

Delmonte, J., **Dickenbestimmung durch Betastrahlung.** (Plastics Okt. **1951**, 141). (3 S.)

Mit Hilfe der Betastrahlung gewisser radioaktiver Substanzen läßt sich die Dicke von Platten und Filmen von Kunststoffen (einfach oder geschichtet, mit oder ohne Bedeckung) bequem bestimmen. Grundlagen und Arbeitsweise werden beschrieben.

G. Haase (Frankfurt/M.)

Kratky, O., E. Treiber und J. Schurz-Graz, **Photometrierung durch automatische Kornzählung.** (Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. Physik Chem. **56**, 143, 1952). (3 S.)

Um noch sehr geringe Schwärzungen bei intensitätsarmen Röntgenaufnahmen photometrieren zu können, wurde ein stark vergrößertes Projektionsbild der Aufnahme automatisch mit einer Vervielfacherphotozelle abgetastet. Es wird ein Impulsgenerator beschrieben, mit dem die durch die einzelnen Silberkörner hervorgerufenen Lichtschwächungen durch ein Zählwerk registriert werden konnten. Die Schwärzungen können fast zwei Größenordnungen unter den für die übliche Mikrophotometrierung erforderlichen liegen, wenn besonders schleierfrei entwickelt wird.

Fr. Hock (Gießen)

Frey, J. F. und R. J. French, **Ein Laboratoriumsverfahren zur vergleichenden Untersuchung der Wirksamkeit von Luft-Schäumen zur Feuerbekämpfung.** (J. Appl. Chem. **1**, 429, 1951). (4 S.)

Beschrieben wird eine Apparatur, mit der die Wirksamkeit verschiedener, mechanisch erzeugter Schäume zur Feuerbekämpfung gemessen wurde. Als Maßstab zur Bewertung diente eine dimensionslose Zahl, die die Eignung der Schäume, sich auf entflammbaren Flüssigkeiten auszubreiten, ihren Widerstand gegen Zerfall bei Berührung mit der Flüssigkeit und ihre Beständigkeit gegenüber Feuer in Rechnung setzt. Die Untersuchung erfolgte unter Standard-Bedingungen, und die Meßzahl wurde dann definiert als das Verhältnis der von dem Schaum bedeckten Fläche und dem Umfang der Zerstörung des Schaums durch die brennende Flüssigkeit. — Vier verschiedene schaumbildende Substanzen wurden in der Weise untersucht, und die wäßrige Lösung eines hydrolisierten Proteins bewährte sich am besten.

F. Peters (Hagen)

von Borries, B.-Düsseldorf, **Die Gradation des übermikroskopischen Bildes.** (Z. Mikrosk. **60**, 68, 1951). (14 S.)

Der Zusammenhang zwischen Bildhelligkeit und Objektmassendicke wird in Abhängigkeit von der Gradation des Negativ- und Positivmaterials, von den Expositionsintensitäten bei Aufnahme und Kopie und von der Elektronenstreuung im Objekt diskutiert. Eine Orientierung über die Gradationskurven von benutzten Platten und Papieren ist immer empfehlenswert.

G. Haase (Frankfurt/Main)

Für die Schriftleitung verantwortlich: Für Originalarbeiten Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn und für Referate Prof. Dr. Lothar Hock, Marburg/Lahn
Anzeigenverwaltung: Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a. M.-West, Georg-Speyer-Straße 76
Verlag von Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 35 — Lizenz Nr. US-W-2040
Satz und Druck bei W Carl Winter, Darmstadt

Kunstseide und Stapelfaser

Von Dr. **Arthur Zart** (Wuppertal)

VIII, 177 Seiten mit 35 Abbildungen, (1950). Preis brosch.: DM 17,50, geb.: DM 19,50

Durch die Herausgabe des vorliegenden Bandes hat die Sammlung „Technische Fortschrittsberichte" eine wertvolle Bereicherung erfahren.

Chemisches Zentralblatt

Der vorliegende Band der Sammlung „Technische Fortschrittsberichte" ist von einem seit langen auf dem Gebiet der künstlichen Fasern anerkannten Fachmann geschrieben, und sein Inhalt ist für jeden, der sich über die Entwicklung dieses Industriezweiges in den letzten fünfzehn Jahren näher orientieren will, gut geeignet.

Chemische Technik

Es ist dem Verfasser gelungen, auf engstem Raum einen guten Durchschnitt zu geben.

Textil-Praxis

Für jeden Fachmann, der sich mit Fragen der Kunstseiden- und Zellwollherstellung befaßt, bietet das Werk wertvolles Informationsmaterial.

Melland Textilberichte

VERLAG DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT

Praktikum der Kolloidchemie als Einführung in die Arbeitsmethoden

Von Prof. Dr. **Heinrich Thiele** (Kiel)

XII, 227 Seiten mit 112 Abb., 1950 – Preis brosch. DM 16,—, geb. DM 18,—

Hauptabschnitte des Buches: Darstellung — Dialyse — Ultrafiltration — Flockung — Sensibilisierung und Schutzwirkung — Peptisation — Auflösung — Emulsionen — Aerosole — Adsorption — Chromatographische Adsorption — Ionenaustausch — Färben und Gerben — Reaktionen an Grenzflächen — Optische Eigenschaften, Ultramikroskopie — Optische Anisotropie — Elektrisches Verhalten — Oberflächenspannung — Oberflächenfilme — Schäume — Flotation — Viskosität — Taktosole, Thixotropie, Rheopexie, Spinnbarkeit, Klebwirkung, Plastizität und Dilatanz — Quellung — Ionotropie — Gele und Gallerten — Reaktionen in Gallerten Koazervation und Synaerese — Trennung von Dispersoiden — Kolloidanalyse — Leitfähigkeitstitration und Elektrotitration — Mizellarstruktur — Anhang, Namens- und Sachregister

In diesem Buch ist eine Fülle von neuen erpropten kolloidchemischen Versuchen dargeboten, so daß dem Studierenden nicht eindrucksvoller gezeigt werden kann, wie umfassend, vielfältig und entwicklungsfähig die Kolloidchemie, dieses angewandte Sondergebiet der physikalischen Chemie, ist. – Äußerst wertvoll sind die zahlreichen Literaturangaben sowie die Würdigung alter Erfahrungen und Erkenntnisse neben den neuen. Nicht nur den Studierenden, auch dem Meister im Fach, dem angewandten Chemiker und Physiker, dem Pharmakologen, Biologen und Mediziner, dem Wasserfachmann und Keramiker wird das Buch zahlreiche Anregungen geben können, so viel ist darin mit Fleiß und ordnendem, kritischem Sinn zusammengetragen worden.

Pharmazeutische Zentralhalle

VERLAG DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT

FILED IN STACKS

PHARMAKOLOGIE

Von Prof. Dr. **J. M. Gaddum**

Pharmakolog. Institut der Universität Edinburgh

Übersetzt und ergänzt nach der dritten Auflage von Prof. Dr. **W. Schroeder** (Frankfurt/Main)

XVI, 408 Seiten mit 75 Abbildungen, 1952. Preis: geb. DM 23,—

In kurzer Zeit erlebte das Gaddumsche Lehrbuch in England mehrere Auflagen und wurde das gebräuchlichste Lehrbuch an den Universitäten. Es ist kein Lehrbuch für den Studenten, mit dem er sich schnell für das Examen vorbereiten kann, sondern ein wirkliches Lehrbuch im harten Sinne aes Wortes. Trotz mässigen Umfanges bringt es die gesamte Pharmakologie, aufbauend auf der Physiologie und pathologischen Physiologie.

Aus dem Inhalt:

Die Nahrung: Anorganische Fette und Salze — Vitamine — Hormone bekannter Struktur — Zentralnervensystem: Erregende Substanzen — Narkotika — Gehirn — Körpertemperatur — Sensible Nerven — Motorische Nervenendigungen — Muskeln — Verdauungskanal — Kreislauf — Blut — Niere — Atmung — Proteine — Toxische Elemente — Lebenzerstörende Substanzen — Chemotherapie: Würmer und Protozoen — Chemotherapie: Bakterien — Allgemeine Pharmakologie — Schlüssel für chemische Bezeichnungen.

VERLAG DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT

Verhandlungsberichte der Kolloid-Gesellschaft Band XV

Kolloid-Tagung Köln 1951

Sonder-Ausgabe aus der Kolloid-Zeitschrift, Band 124–126

Herausgegeben von
Prof. Dr. Hans **Erbring,**
Vorsitzender der Kolloid-Gesellschaft Köln/Rh.

IV, 228 Seiten mit 177 Abbildungen, 1952

Preis: broschiert **DM 30,–**

Der Band enthält sämtliche in der „Kolloid-Zeitschrift" veröffentlichten Referate, angemeldeten Vorträge und Diskussionen der 15. Hauptversammlung (2. Nachkriegstagung der Kolloid-Gesellschaft in Köln am 29. und 30. September 1951.

Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt

Einbanddecken

für

Kolloid-Zeitschrift

in Ganzleinen mit Prägung für die Bände 126/127 (jeweils 2 Bände für einen Einband) sind erschienen. Außerdem sind noch einige Decken für die Bände 118/19; 120/21; 122/23 u. 124/25 lieferbar.

Preis: DM 3,50

zuzüglich Portospesen

Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt